

RODRIGO JOSÉ OCHEKOSKI MOSSANEK

**ESTRUTURA ELETRÔNICA E TRANSIÇÃO DE FASE METAL-ISOLANTE NO
COMPOSTO VO₂**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Física, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Abbate

CURITIBA
2007

RODRIGO JOSÉ OCHEKOSKI MOSSANEK

**ESTRUTURA ELETRÔNICA E TRANSIÇÃO DE FASE METAL-ISOLANTE NO
COMPOSTO VO₂**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Física, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Abbate

CURITIBA
2007

Mossaneck, Rodrigo José Ochekoski.

Estrutura eletrônica e transição de fase metal-isolante no composto VO₂ / Rodrigo José Ochekoski Mossaneck. – 60 f. : 31 grafs.

Orientador: Miguel Abbate.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Física, do Setor de Ciências Exatas.

1. Estrutura eletrônica. 2. Transições de fase metal-isolante. 3. Metais de transição. I Abbate, Miguel. I Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física.

CDD530.417

Em memória de Maria Drabik Ochekoski
e João Maria Mossanek.

AGRADECIMENTOS

A Miguel Abbate, pelo tempo investido e pelos ensinamentos dentro e fora da Física.

À minha família, pelos valores, caráter e educação passados a mim.

À Thaís, pelo apoio, carinho e companheirismo nos bons e maus momentos, durante esses anos.

Aos meus amigos, pelos momentos de descontração e alívio durante as poucas folgas.

Aos demais professores e colegas de pós-graduação, pela troca de conhecimentos que ajudaram na finalização deste trabalho.

À CAPES, pela bolsa de estudos.

A todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão desta dissertação.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS	2
2. DIÓXIDO DE VANÁDIO	3
2.1. O COMPOSTO	3
2.2. TEORIA DE ORBITAIS MOLECULARES NO VO ₂	7
3. MÉTODOS TEÓRICOS	11
3.1. CÁLCULO DE ESTRUTURA DE BANDAS	11
3.1.1. Teoria do Funcional da Densidade e Aproximação de Densidade Local	11
3.1.2. <i>Full Potential Linear Muffin-Tin Orbitals</i>	13
3.1.3. LMTART	13
3.1.4. Cálculo da Resposta Óptica	15
3.2. MODELO DE CLUSTER	16
3.2.1. Método de Interação de Configurações	16
3.2.2. Canal de Blindagem Não-Local Coerente	23
3.2.3. Canal de Blindagem Não-Local de Hubbard	25
3.2.4. Valores dos Parâmetros do Modelo de Cluster	27
4. RESULTADOS	28
4.1. CÁLCULO DE ESTRUTURA DE BANDAS	28
4.2. RESPOSTA ÓPTICA	31
4.3. MODELO DE CLUSTER	39
4.3.1. Estados Fundamental, de Remoção, de Nível Interno e de Adição	39
4.3.2. Comparação do Modelo de Cluster	45
5. CONCLUSÕES	51
REFERÊNCIAS	53
APÊNDICE A – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	56
APÊNDICE B – ARTIGOS PUBLICADOS E TRABALHOS APRESENTADOS	60

LISTA DE FIGURAS

2.1 - Estrutura cristalográfica e zona de Brillouin para a fase de alta temperatura (R) do VO ₂	3
2.2 - Estrutura cristalográfica e zona de Brillouin para a fase de baixa temperatura (M1) do VO ₂	4
2.3 - (a) Fotoemissão de banda de valência de VO ₂ metálico (M) e isolante (I). (b) Absorção de raios X de O 1s de VO ₂ metálico (120° C) e isolante (RT)	5
2.4 - Teoria de orbitais moleculares aplicada ao VO ₂	7
2.5 - Os orbitais de V 3d e suas posições relativas ao octaedro de Oxigênios	8
2.6 - Desdobramento dos orbitais d na simetria cúbica	9
2.7 - Estrutura eletrônica nas fases metálica e isolante do VO ₂ , segundo a teoria de orbitais moleculares	10
3.1 - Cella unitária quadrada separada em esferas <i>muffin-tin</i> . Nas regiões A, o potencial cristalino é expandido em um combinação linear de harmônicos esféricos, enquanto que em B, o potencial é expandido em ondas planas	13
3.2 - Diagrama mostrando os diferentes estados, suas configurações e níveis iniciais de energia	19
3.3 - Esquema da flutuação correspondente ao canal não-local coerente	23
3.4 - Esquema da flutuação correspondente ao canal não-local de Hubbard	25
4.1 - Densidade de estados das fases metálica e isolante do composto VO ₂	28
4.2 - Estrutura de bandas e caráter d para a fase metálica do VO ₂	30
4.3 - Estrutura de bandas e caráter d para a fase isolante do VO ₂	30
4.4 - DOS e transições atribuídas ao espectro óptico nas fases metálica e isolante do VO ₂ ...	32
4.5 - Função dielétrica calculada para a fase metálica do VO ₂	33
4.6 - Parte imaginária da função dielétrica na fase metálica. Topo: resultado experimental; centro: espectro calculado. Abaixo, a parte desocupada da densidade de estados	34
4.7 - Função dielétrica calculada para a fase isolante do VO ₂	35
4.8 - Parte imaginária da função dielétrica na fase isolante. Topo: resultado experimental; centro: espectro calculado. Abaixo, a parte desocupada da densidade de estados	36
4.9 - Espectro de EELS para ambas as fases comparado com resultados experimentais	37
4.10 - Espectro de refletividade para ambas as fases comparado a resultados experimentais	38

4.11 - Estado de remoção de VO₂ metálico e isolante decomposto nas principais configurações dos estados finais	40
4.12 - Estado de nível interno de VO₂ metálico e isolante decomposto nas principais configurações dos estados finais	42
4.13 - Espectro de remoção e adição calculados para as fases metálica e isolante	44
4.14 - Cálculo de model de cluster para as fases metálica e isolante comparado com cálculo de estrutura de bandas	46
4.15 - Cálculo de modelo de cluster comparado com espectro de fotoemissão e cálculo de estrutura de bandas	47
4.16 - Espectro de nível interno comparado a espectro experimental de V 1s	48
4.17 - Cálculo de modelo de cluster comparado com espectro de absorção de raios X do nível O 1s e cálculo de estrutura de bandas	49
A.1 - Diagrama das transições na técnica de espectroscopia de fotoemissão para banda de valência e nível interno	57
A.2 - Diagrama das transições na técnica de espectroscopia de fotoemissão inversa	58
A.3 - Diagrama das transições na técnica de espectroscopia de absorção de raios X	59

LISTA DE TABELAS

3.1 – Parâmetros utilizados no cálculo de estrutura de bandas da fase tetragonal	14
3.2 - Parâmetros utilizados no cálculo de estrutura de bandas da fase monoclinica	14
3.3 - Configurações e níveis de energia do estado fundamental metálico	24
3.4 - Configurações e níveis de energia do estado fundamental isolante	26
3.5 - Parâmetros para o cálculo das fases metálica e isolante do VO₂	27
4.1 - Composição do estado fundamental para VO₂ metálico e isolante	39

RESUMO

As mudanças na estrutura eletrônica do VO₂ através da transição de fase metal-isolante foram estudadas utilizando cálculos de estrutura de bandas, dentro da Aproximação de Densidade Local (LDA), e cálculos de modelo de cluster, com a inclusão de canais de blindagem não-local distintos. Os cálculos de estrutura de bandas mostraram que a banda $d_{||}$ na fase metálica aparece predominantemente ao nível de Fermi, apresentando uma dispersão relativamente grande. Por outro lado, na fase isolante, a banda $d_{||}$ é mais localizada, sendo responsável pelos dois picos na banda de V 3d, os quais estão separados em 2.0 eV. Estes resultados indicam que as correlações do tipo elétron-rede são mais importantes que as do tipo elétron-elétron nesse sistema. A resposta óptica também foi obtida dos cálculos de estrutura da banda. Foram calculadas as partes real e imaginária da função dielétrica, assim como os espectros de EELS e de refletividade em ambas as fases, os quais foram comparados a espectros experimentais prévios. Os resultados teóricos estão em bom acordo e reproduzem não só as posições em energia e a intensidade relativa das estruturas, assim como a dependência do espectro com a polarização. A principal discrepância é um desvio em 0.6 eV do espectro óptico isolante, devido à subestimação do valor do *band gap*, pela aproximação de LDA. O modelo de cluster foi calculado utilizando-se um canal não-local de blindagem coerente adicional na fase metálica, e um canal não-local de blindagem de Hubbard adicional na fase isolante. Os resultados para o estado fundamental mostram que o VO₂ está em um regime de transferência de carga altamente hibridizado. Os cálculos foram comparados a espectros experimentais e mostram um excelente acordo, reproduzindo as mudanças na estrutura eletrônica devido à transição. Os resultados mostram que o pico coerente na banda de valência metálica de V 3d está relacionado a um estado não-localmente blindado ($3d^1\bar{C}$), enquanto que a parte incoerente é formada principalmente por um estado localmente blindado ($3d^1\bar{L}$). Por outro lado, o estado não-localmente blindado na fase isolante ($3d^1\bar{D}$) aparece a mais altas energias, abrindo um *band gap*. O mesmo efeito é responsável pelas mudanças apresentadas no espectro de fotoemissão de nível interno. Os cálculos também reproduzem o valor do *band gap* experimental na fase isolante. Além disso, o aumento da interação intra-dímero nessa fase consegue reproduzir o desdobramento da banda $d_{||}^*$ desocupada. Assim, as mudanças na estrutura eletrônica do VO₂ puderam ser relacionadas aos diferentes canais de blindagem não-locais presentes em cada fase.

Palavras-chave: VO₂, transição de fase metal-isolante, estrutura eletrônica, estrutura de bandas, resposta óptica, modelo de cluster, blindagem não-local, banda $d_{||}$.

ABSTRACT

The changes in the electronic structure of VO₂ across the metal-insulator transition were studied using theoretical calculations. They included band structure calculations, within the Local Density Approximation (LDA), and cluster model calculations, with the addition of different non-local screening channels. The band structure calculations showed that the d_{||} band is mainly located at the Fermi level and presents a relatively large dispersion in the metallic phase. On the other hand, in the insulating phase, the d_{||} band is more localized and forms the two peaks in the V 3d band, split by 2.0 eV. These results indicate that electron-lattice correlations are more important than the electron-electron ones in this system. The optical response was also obtained from the band structure calculations. The imaginary and real parts of the dielectric function, the EELS and the reflectivity spectra were calculated in both phases, and were compared to previous experimental spectra. The results are in good agreement, reproducing not only the frequency position and relative intensity of the different features, but also the polarization dependence of the spectra. The main discrepancy is a 0.6 eV rigid shift of the insulating optical response, due to the absence of a true band gap in the LDA calculation. The features in the optical spectra are related to d-d transitions from 0.5 to 5.0 eV, and p-d transitions from 5.0 to 12 eV. The cluster model was calculated with the addition of a non-local coherent screening channel in the metallic phase, and a non-local Hubbard screening channel in the insulating phase. The results for the ground state show that VO₂ is in a highly mixed charge-transfer regime. The calculation was compared to experimental spectra and presents an excellent agreement. The results show that the coherent peak in the metallic V 3d valence band is related to a non-local screened state (3d¹C), whereas the incoherent part is mostly formed by a local screened state (3d¹L). On the other hand, the non-local screened state in the insulating phase (3d¹D) appears at higher energies, opening a band gap. The same effect is responsible for the changes observed in the V 1s core-level spectra. The calculation also reproduced the experimental value of the band gap in the insulating phase. Further, the increased intra-dimer interaction reproduced the splitting of the unoccupied d_{||}* band. Thus, the changes in the electronic structure of VO₂ are related to the different non-local screening channels present in each phase.

Keywords: VO₂, metal-insulator transition, electronic structure, band structure, optical response, cluster model, non-local screening, d_{||} band.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Um metal de transição (MT) é um elemento que possui uma camada d incompleta, ou que pode dar origem a um cátion de camada d incompleta. Estes elementos estão organizados em três séries, localizadas no centro da tabela periódica. Os compostos formados por metais de transição atraem um grande interesse, pois apresentam uma vasta quantidade de propriedades estruturais, elétricas, magnéticas, ópticas, etc., o que motiva a sua aplicação nas áreas de tecnologia.

Elétrons do tipo s e p formam orbitais espacialmente extensos e pouco densos. Logo, compostos que tenham a banda de valência dominada por elétrons desse tipo normalmente possuem caráter metálico, apresentando baixa correlação eletrônica. Por outro lado, elétrons do tipo f estão em orbitais muito localizados e com grande densidade. Dessa forma, geram compostos altamente correlacionados. Elétrons do tipo d estão em um caso intermediário. A sobreposição das funções de onda nesse orbital leva a uma largura de banda suficientemente pequena, para que os efeitos de correlação eletrônica sejam responsáveis por um caráter tanto itinerante, quanto localizado dos elétrons (P.A. Cox, 1992). Por isso, os compostos de metais de transição podem ser: bons metais (ReO_3), isolantes (TiO_2), ou semi-condutores ($\text{Fe}_{0.9}\text{O}$). Apresentam caráter paramagnético (CaVO_3), ferromagnético (SrFeO_3), ou antiferromagnético (NiO). Além disso, possuem características exóticas como supercondutividade de alta temperatura ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$), e magneto-resistência colossal ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$).

Esse caráter intermediário dos orbitais d também é responsável pela imprecisão na descrição teórica da estrutura eletrônica desses compostos. Apesar dos esforços, não há um modelo teórico que consiga descrever com precisão o caráter itinerante/localizado dos elétrons. Sendo assim, muitas questões sobre a origem das propriedades nesses sistemas ainda estão em aberto.

Dentre os compostos de metais de transição, os óxidos de metais de transição se destacam. Além do caráter intermediário e da largura de banda relativamente pequena dos elétrons d do metal de transição, os elétrons p do oxigênio têm fundamental importância na estrutura eletrônica desses sistemas, já que o grau de covalência na ligação MT – O, é geralmente grande.

Muitas das diferentes propriedades citadas acima podem se manifestar num mesmo composto através de transições de fase. Uma das mais recorrentes nesses compostos é a **transição de fase metal-isolante** (TMI) (M. Imada *et al.*, 1998). Essa transição é caracterizada por uma queda abrupta, de várias ordens de magnitude, na resistividade, além de flutuações orbitais e de spin, e renormalização de massa efetiva na fronteira da transição. A TMI pode ser controlada através de mudança na temperatura (VO_2), pressão (V_2O_3), composição química ($\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$), e dimensionalidade ($\text{SrRuO}_3 - \text{Sr}_2\text{RuO}_4$), entre outros.

1.2 - OBJETIVOS

Esta dissertação apresenta o estudo da estrutura eletrônica, e das mudanças que ocorrem nela, através da transição de fase metal-isolante do composto VO_2 . Este sistema apresenta uma TMI extremamente interessante, cuja origem é o centro de muita discussão. Além disso, algumas estruturas fundamentais presentes na estrutura eletrônica do VO_2 não foram ainda reproduzidas dentro de um mesmo modelo teórico. Neste estudo, foram utilizados cálculos de estrutura de banda, os quais privilegiam o caráter deslocalizado de um sistema, e cálculos de modelo de cluster, os quais incluem efeitos de correlação eletrônica. A estrutura eletrônica e a resposta óptica do VO_2 foram obtidas nas fases metálica e isolante. Os resultados são analisados e comparados com espectros experimentais de trabalhos anteriores. Grande parte da pesquisa apresentada nesta dissertação apresenta-se publicada (R.J.O. Mossaneck e M. Abbate, 2005; R.J.O. Mossaneck e M. Abbate, 2006a).

O presente trabalho é apresentado da seguinte forma: no Capítulo 2, é apresentada uma revisão dos trabalhos anteriores sobre esse sistema, além de uma análise qualitativa da estrutura eletrônica do VO_2 , baseada na teoria de orbitais moleculares; o Capítulo 3 discute as bases teóricas dos cálculos utilizados: o cálculo de estrutura de banda e o de modelo de cluster; no Capítulo 4 os resultados são apresentados, discutidos, e comparados com espectros experimentais; finalmente, o Capítulo 5 apresenta as conclusões e discussões finais. Além disso, o Apêndice mostra algumas noções sobre os métodos experimentais mais utilizados no estudo da estrutura eletrônica, o que irá auxiliar na análise dos resultados.

2 - DIÓXIDO DE VANÁDIO (VO₂)

2.1 - O COMPOSTO

O composto VO₂ exibe uma transição de fase metal-isolante de primeira ordem a uma temperatura $T_c \sim 340$ K (F. Morin, 1959). Acima da temperatura de transição, VO₂ é um **metal paramagnético** e apresenta uma estrutura cristalográfica do tipo rutilo (TiO₂). A Figura 2.1 apresenta esquematicamente a estrutura cristalina do VO₂ para a fase de alta temperatura, conhecida por fase R, assim como a primeira zona de Brillouin para a estrutura rutilo. Os íons de vanádio (V⁴⁺) estão posicionados no centro de octaedros de oxigênio (O²⁻), os quais estão ligados pelas bordas através do eixo c do cristal.

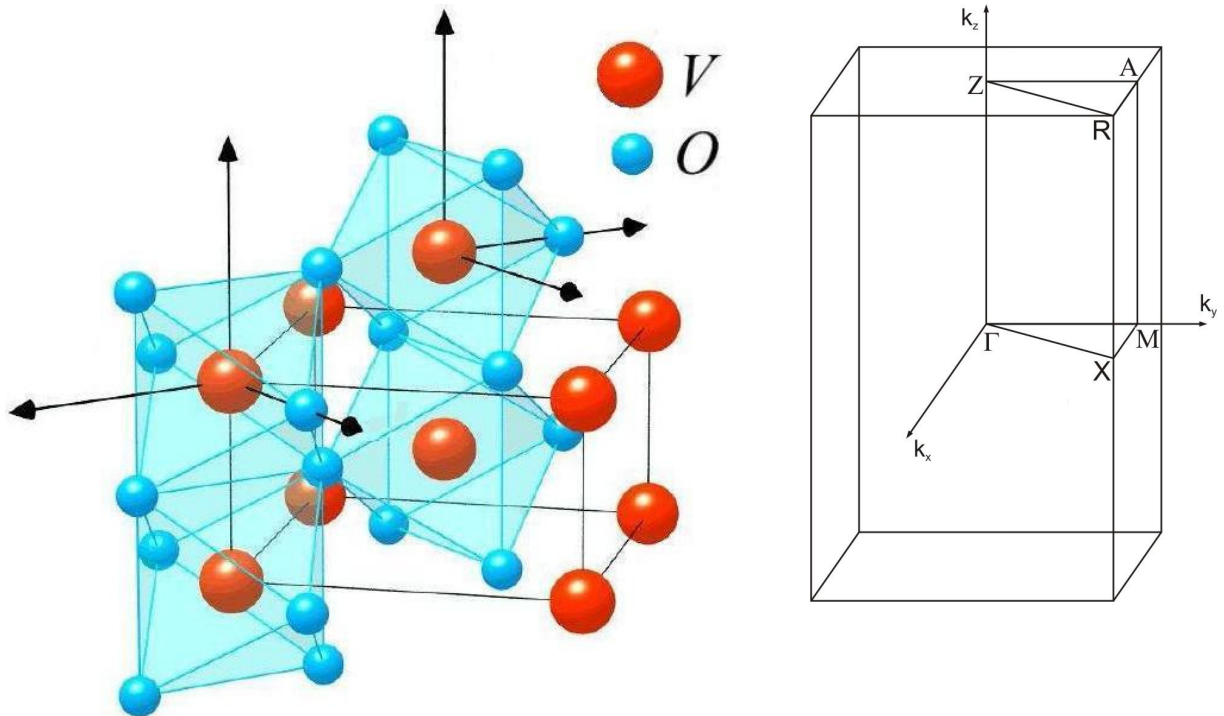


FIGURA 2.1: Estrutura cristalográfica e zona de Brillouin para a fase de alta temperatura (R) do VO₂.

Abaixo da temperatura crítica, o composto se torna um **semi-condutor diamagnético** com um *band gap* experimental de aproximadamente 0.7 eV (V.M. Bermudez *et al.*, 1992). Durante a transição, a simetria passa de tetragonal a monoclínica, havendo duplicação do volume da cela unitária e grande distorção cristalográfica. A Figura 2.2 mostra a estrutura cristalográfica do VO₂ na fase de baixa temperatura, conhecida por fase M1, assim como a primeira zona de Brillouin para a estrutura monoclínica. Durante a transição, ocorre a

aproximação e torção dos íons de vanádio, e conseqüente formação de dímeros V-V, ao longo do eixo c do cristal. Além da fase M1 no sistema puro de VO_2 , existe ainda uma outra fase monoclinica, conhecida como M2, no composto $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$, $x \sim 0.015$ (J.P. Pouget *et al.*, 1974).

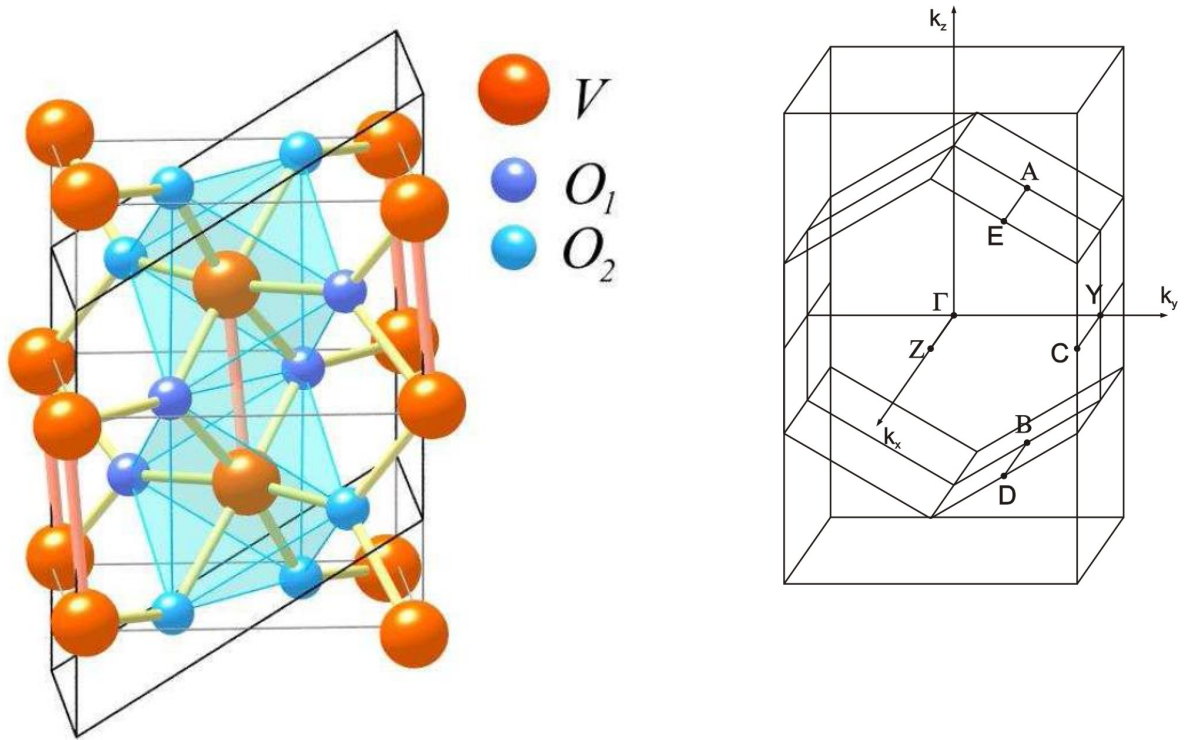


FIGURA 2.2: Estrutura cristalográfica e zona de Brillouin para a fase de baixa temperatura (M1) do VO_2 .

A estrutura eletrônica e a TMI do composto VO_2 foram primeiramente descritas pelo modelo de Goodenough (J.B. Goodenough, 1971). Ele consiste em uma teoria de Orbitais Moleculares (veja seção 2.2), que ainda é a base atual para a descrição da estrutura eletrônica deste composto. Desde então, muitos trabalhos teóricos investigaram a estrutura eletrônica das fases metálica e isolante do VO_2 . Apesar do grande foco neste sistema, sua transição de fase continua sendo centro de debate. A razão do debate está na natureza do mecanismo que leva à TMI. Em trabalhos mais antigos, cálculos de estrutura de banda indicaram que correlações elétron-rede (E. Caruthers *et al.*, 1973a; E. Caruthers *et al.*, 1973b) ou elétron-fônons (M. Gupta *et al.*, 1977) eram as responsáveis pela TMI. Além disso, cálculos de dinâmica molecular indicaram que a transição seria do tipo **Peierls**, em que a distorção cristalográfica e formação dos dímeros seria a causa da TMI (R.M. Wentzcovitch *et al.*, 1994). Por outro lado, outros trabalhos classificaram a transição como **Mott-Hubbard**, em que a correlação

eletrônica seria a responsável, enquanto que a distorção seria apenas uma consequência (A. Zylbersztejn e N.F. Mott, 1975; D. Paquet e P.Leroux-Hugon, 1980; T.M. Rice *et al.*, 1994).

Métodos experimentais também foram utilizados intensivamente para estudar este sistema. A espectroscopia de fotoemissão (PES – *photoemission spectroscopy*) foi usada para estudar níveis internos e banda de valência do VO₂ (G.A. Sawatzky e D. Post, 1979; R. Zimmermann *et al.*, 1998; S. Shin *et al.*, 1990; V.M. Bermudez *et al.*, 1992; N. Kamakura *et al.*, 2005). Alguns desses estudos mostraram que a banda de valência de V 3d apresenta duas estruturas na fase metálica. O pico coerente, que está mais próximo do nível de Fermi, é relacionado ao caráter metálico do sistema, desaparecendo na fase isolante. O pico incoerente estaria relacionado a efeitos de muitos-corpos, e por isso não seria reproduzido por aproximações como a de LDA (A. Fujimori *et al.*, 1992) (Figura 2.3a, de S. Shin *et al.*, 1990). Um estudo mais recente de fotoemissão mostrou interações tanto elétron-elétron, como elétron-fônon (K. Okazaki *et al.*, 2004). A técnica da espectroscopia de absorção de raios X (XAS – *X-ray absorption spectroscopy*) também foi empregada para estudar os estados desocupados do VO₂ (M. Abbate *et al.*, 1991; R. Zimmermann *et al.*, 1998). O espectro experimental de absorção de O 1s apresenta o desdobramento da banda d_{||} (vide seção 2.2) na fase isolante (Figura 2.3b, de M. Abbate *et al.*, 1991).

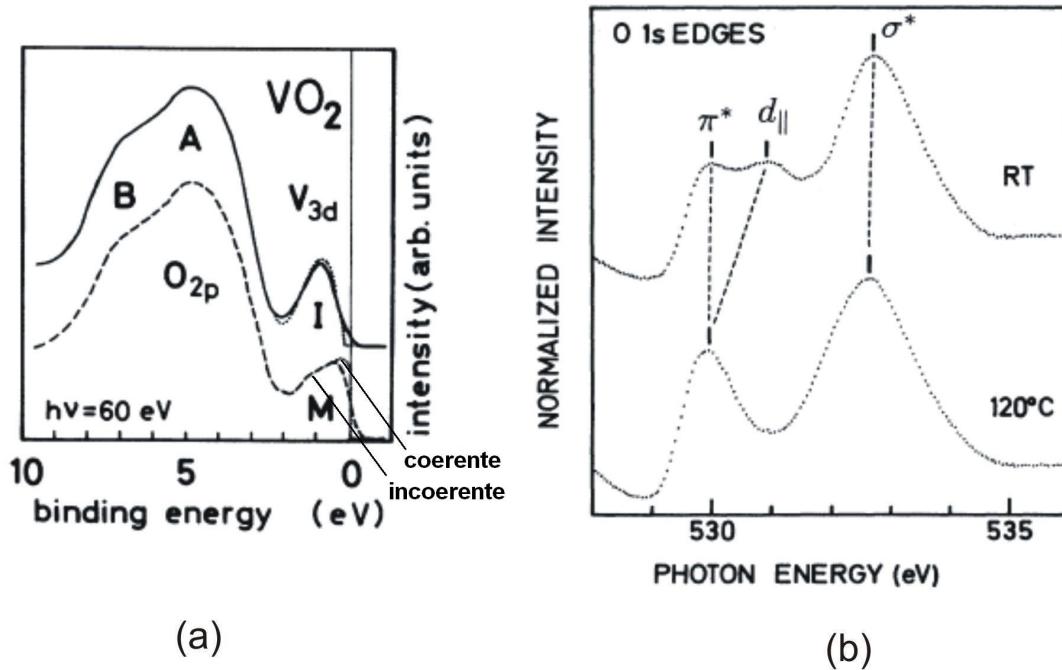


FIGURA 2.3: (a) Fotoemissão de banda de valência de VO₂ metálico (M) e isolante (I). (b) Absorção de raios X de O 1s de VO₂ metálico (120° C) e isolante (RT).

Os resultados dos estudos teóricos mais antigos reproduziram alguns efeitos previstos pela teoria de orbitais moleculares, porém falharam em descrever pontos-chave da estrutura eletrônica, como o *band gap*, na fase isolante, e a dupla estrutura na banda de V 3d, na fase metálica. Estudos teóricos mais recentes incluíram cálculos utilizando os métodos de *GW* (A. Continenza *et al.*, 1999) e de *dynamical mean field theory* – DMFT (S. Biermann *et al.*, 2005; A. Liebbesch *et al.*, 2005; M.S. Laad *et al.*, 2006). Dentro da teoria de DMFT, a parte coerente da banda de valência foi atribuída a um estado de quasi-partícula no nível de Fermi, enquanto que a parte incoerente estaria relacionada com a remanescência da *lower Hubbard band* (LHB). Apesar de esses métodos reproduzirem as estruturas na banda de valência e/ou o valor do *band gap*, eles falharam em reproduzir as estruturas de mais alta energia de ligação, na parte ocupada, assim como alguns aspectos da parte desocupada da estrutura eletrônica. Finalmente, um trabalho em XAS mostrou evidências experimentais de que a transição seria do tipo Peierls, mas assistida por um ordenamento orbital (M.W. Haverkort *et al.*, 2005).

Apesar destes inúmeros trabalhos, a estrutura eletrônica do VO₂ ainda não está completamente entendida. Fatos como a origem microscópica do desdobramento da banda d_{||} na fase isolante, assim como os picos coerente e incoerente na banda de valência, e as estruturas nos espectros de nível interno não foram reproduzidas dentro de um mesmo método teórico. Essa é uma das motivações para a realização deste trabalho.

A resposta óptica do VO₂ também foi estudada, utilizando-se métodos de refletância e transmissão (H.W. Verleur *et al.*, 1968; A. Gavini e C.C.Y. Kwan, 1972, H.S. Choi *et al.*, 1996). Trabalhos mais recentes incluem espectros detalhados de refletividade (S. Shin *et al.*, 1990), *electron energy-loss spectra* EELS (H. Abe *et al.*, 1997), e condutividade óptica (K. Okazaki *et al.*, 2006). Apesar do número grande de trabalhos experimentais, há apenas um trabalho teórico envolvendo resposta óptica, a qual é feita apenas na fase isolante (A. Continenza *et al.*, 1999). Além disso, há uma discrepância na atribuição das estruturas do espectro óptico acima de 1.5 eV dentre os trabalhos experimentais. Elas são normalmente atribuídas a transições de transferência de carga (S. Shin *et al.*, 1990; K. Okazaki *et al.*, 2006), ou a transições de quase-partícula à *upper Hubbard band* (UHB) (M.J. Rozenberg *et al.*, 1995).

Além dos trabalhos relacionados acima, parte desta dissertação também já foi publicada, contribuindo para o estudo desse sistema. Em um estudo de cálculo de estrutura de bandas, foi discutido que ambas as correlações (elétron-rede e elétron-elétron) estão presentes

na transição de fase, porém a correlação elétron-rede aparenta ser a predominante (R.J.O. Mossaneck e M. Abbate, 2005). Em um trabalho envolvendo modelo de cluster, as diferenças na estrutura eletrônica das fases metálica e isolante foram atribuídas à presença de diferentes canais de blindagem não-locais em cada fase (R.J.O. Mossaneck e M. Abbate, 2006a).

2.2 - TEORIA DE ORBITAIS MOLECULARES NO VO₂

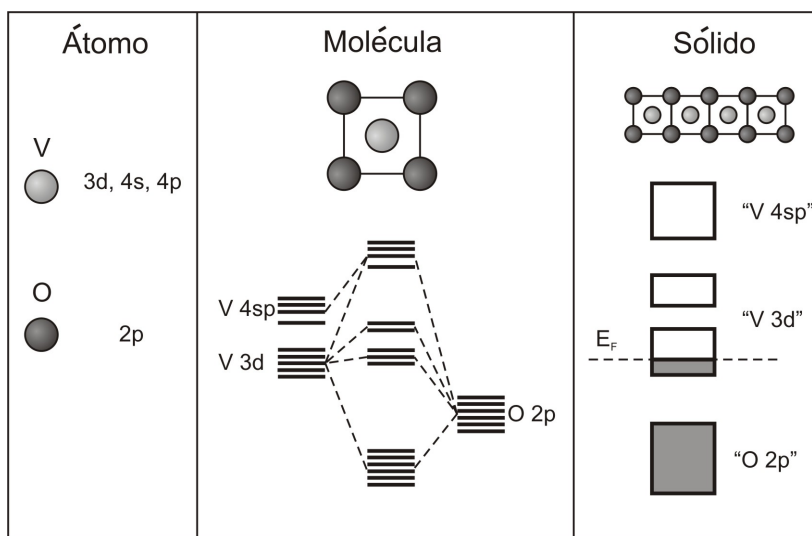


FIGURA 2.4: Teoria de orbitais moleculares aplicada ao VO₂.

Dentro da teoria de orbitais moleculares, a estrutura eletrônica de um dado composto é determinada, em primeira aproximação, pelas interações que ocorrem na estrutura fundamental, ou “molécula” que forma o sólido. A Figura 2.4 mostra os níveis de energia considerados para a estrutura eletrônica do VO₂. Para átomos isolados, os orbitais atômicos (3d, 4s, 4p para V, ou 2p para O) descrevem bem os níveis de valência desses sistemas. Agregando-se os átomos de V e O, a combinação linear dos orbitais atômicos é uma boa aproximação para descrever a estrutura eletrônica da molécula formada. Para a maioria dos compostos de metais de transição, e em específico para o VO₂, a “molécula” que dá origem ao sólido é composta de um metal de transição no centro de um octaedro de oxigênios. Essa estrutura fundamental determina, então, as principais características de estrutura eletrônica do composto. No exemplo do VO₂, os orbitais de V 3d, V 4sp e O 2p combinam-se covalentemente para formar os orbitais moleculares. A interação entre cada orbital é definida pelo grau de sobreposição entre as funções de onda dos orbitais, a diferença de energia

(eletronegatividade) entre os orbitais, além de efeitos de simetria local. Finalmente, a agregação das moléculas leva à formação do sólido. Nesse caso, os orbitais moleculares discretos são substituídos por bandas contínuas em energia com uma largura definida pelo grau de interação entre as moléculas. No caso do VO_2 então, há a formação de três bandas principais: em ordem crescente de energia, elas correspondem a um caráter predominante de O $2p$, V $3d$ e V $4sp$.

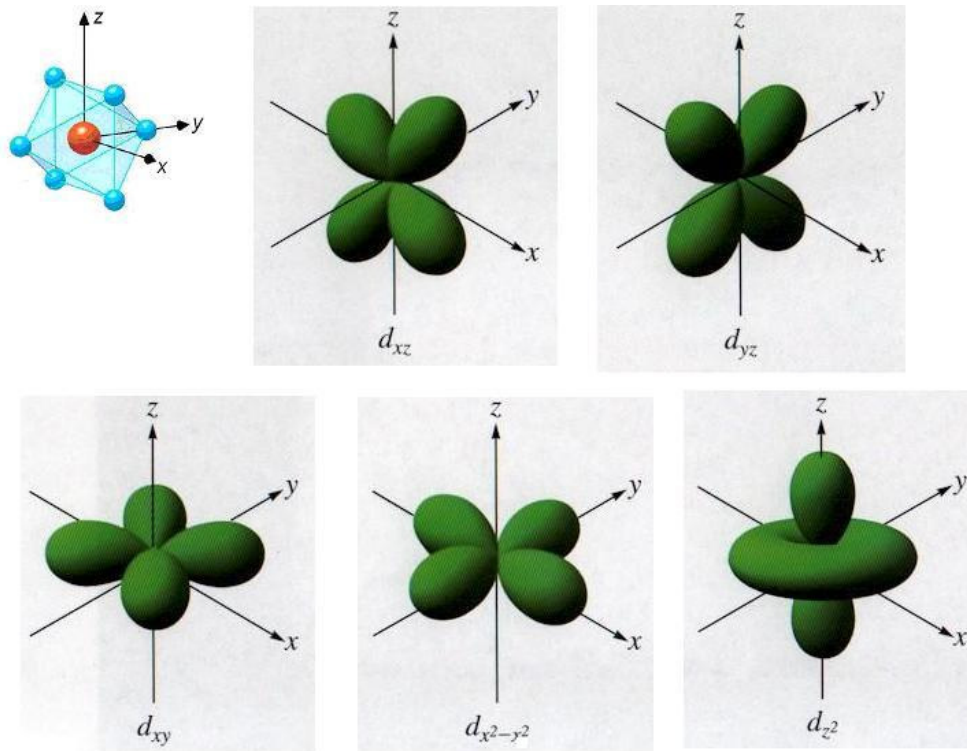


FIGURA 2.5: Os orbitais de V $3d$ e suas posições relativas ao octaedro de Oxigênios.

Como se pode ver na Figura 2.4, os níveis de V $3d$ aparecem separados em energia. Isso se deve a efeitos de simetria local. Se considerarmos um metal de transição rodeado por um octaedro regular de oxigênios, cada um dos cinco níveis de V $3d$ (x^2-y^2 , z^2 , xy , xz , yz), interagirá de maneira diferente com os orbitais de O $2p$ nessa simetria cúbica. Na Figura 2.5, nota-se que os orbitais xz e x^2-y^2 apontam na direção dos átomos de oxigênio, formando ligações do tipo σ com os orbitais de O $2p$. Esses orbitais apresentarão uma interação maior, e portanto estarão a mais altas energias, formando a chamada banda e_g . Os outros orbitais, xy , yz e z^2 , apontam entre os átomos de oxigênio, formando ligações do tipo π . Dessa forma, estes apresentarão menor interação e aparecerão a menores energias, formando a chamada banda t_{2g} .

A diferença de energia entre as bandas t_{2g} e e_g é determinada pelo valor do campo cristalino $10 Dq$. A Figura 2.6 mostra o comportamento dos orbitais d de um metal de transição na simetria cúbica (O_h).

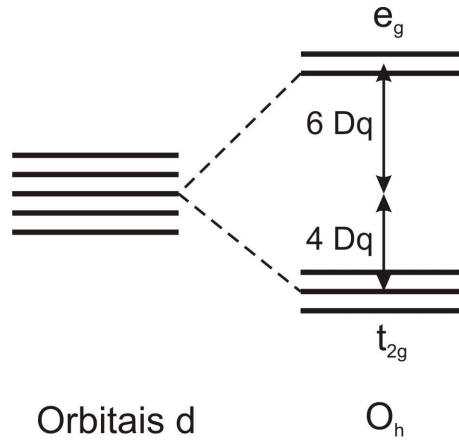


FIGURA 2.6: Desdobramento dos orbitais d na simetria cúbica.

Dessa forma, o modelo de Goodenough, baseado na teoria de orbitais moleculares, determina qualitativamente a estrutura eletrônica do VO_2 . Ela é formada basicamente de três estruturas principais: os níveis de O $2p$, e as bandas t_{2g} e e_g de V $3d$ (Figura 2.7a). Nas fases metálica e isolante, os níveis de O $2p$ formam as bandas π, σ , e não sofrem muita mudança através da transição (Figura 2.7 (b) e (c)).

Pela valência nominal do íon de V^{4+} ($3d^1$) no VO_2 , há um único orbital t_{2g} que se encontra semi-preenchido na fase metálica. Esse orbital, z^2 , aponta na direção do íon V^{4+} mais próximo (que formará o dímero na fase isolante) e forma a chamada banda $d_{||}$. Os outros orbitais do tipo t_{2g} formam a banda π^* , enquanto que os orbitais do tipo e_g formam a banda σ^* . Na fase metálica, a banda $d_{||}$ aparece sobrepondo-se ao fundo da banda π^* (Figura 2.7b), dando o caráter metálico ao sistema. Na fase isolante, a dimerização dos íons de Vanádio leva a uma maior interação entre os orbitais z^2 adjacentes, formando um estado localizado e fazendo com que a banda $d_{||}$ se desdobre nas partes ocupada ($d_{||}$) e desocupada ($d_{||}^*$) (Figura 2.7c). O resultado dessa interação intra-dímero é a abertura de um *band gap* e conseqüente caráter semi-condutor.

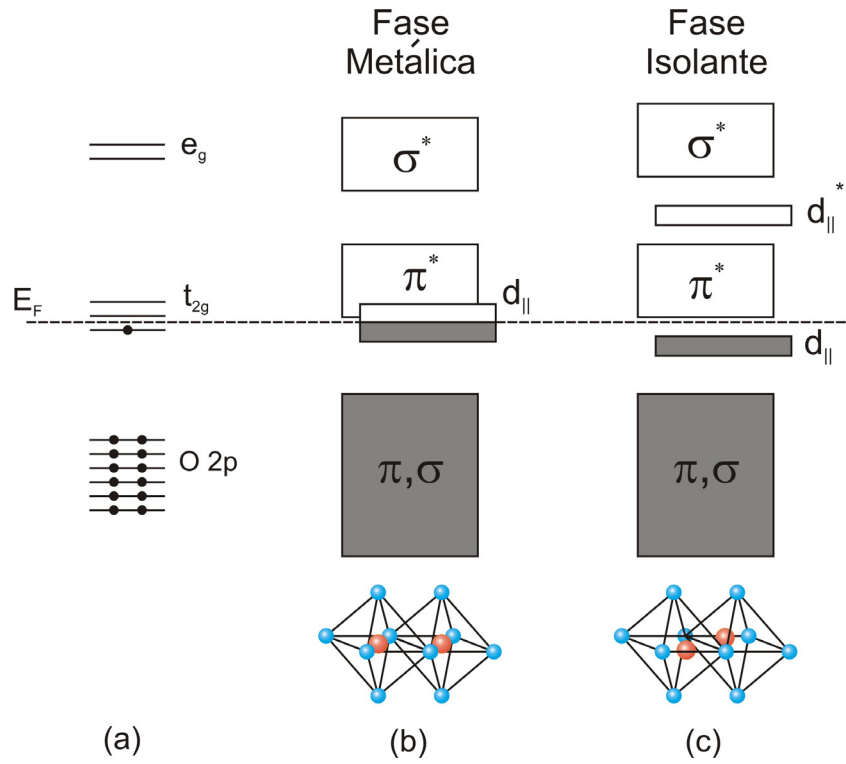


FIGURA 2.7: Estrutura eletrônica nas fases metálica e isolante do VO_2 , segundo a teoria de orbitais moleculares.

3 - MÉTODOS TEÓRICOS

3.1 - CÁLCULO DE ESTRUTURA DE BANDAS

3.1.1 - Teoria do Funcional da Densidade e Aproximação de Densidade Local

O cálculo de estrutura de bandas foi realizado dentro da **Teoria do Funcional da Densidade** (DFT). Num sistema usual de muitos corpos, os núcleos atômicos são tratados como estacionários (aproximação de Born-Oppenheimer) e, portanto satisfazem a seguinte equação:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = (\hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{U})|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (3.1)$$

Em 1964, Hohenberg e Kohn (P. Hohenberg e W. Kohn, 1964) provaram que é possível calcular a energia E_0 do estado fundamental $\Psi_0(\vec{r})$, partindo da densidade eletrônica correspondente $n_0(\vec{r})$. Em outras palavras, E_0 é **um funcional** único de $n_0(\vec{r})$:

$$E_0 \equiv E_0[n_0] \quad (3.2)$$

Dessa forma, a variável fundamental a ser determinada dentro da DFT é a densidade eletrônica $n(\vec{r})$. Isso é feito minimizando-se a energia total $E[n(\vec{r})]$ de modo iterativo, através das equações de Kohn-Sham (W. Kohn e L.J. Sham, 1965):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.3)$$

em que: $n(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2$;

$V_{ext}(\vec{r})$ é o potencial dos caroços atômicos;

$\int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'$ é o potencial de repulsão eletrônica (termo de Hartree);

$V_{xc}(\vec{r})$ é o potencial de troca e correlação.

Na equação de Kohn-Sham, os três primeiros termos são usuais e podem ser calculados facilmente. Porém, o último termo $V_{xc}(\vec{r})$ corresponde a toda contribuição de correlação eletrônica não-local. Dessa forma, $V_{xc}(\vec{r})$ depende da densidade eletrônica em todos os pontos do espaço, o que torna seu cálculo complicado. Assim, necessita-se de alguma aproximação para obter o seu valor.

A aproximação usada neste trabalho, a qual é também a mais utilizada nos cálculos de estrutura eletrônica, foi a **Aproximação de Densidade Local (LDA)**. Se a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ apresenta uma variação suficientemente suave, pode-se aproximar o termo de troca e correlação $V_{xc}(\vec{r})$ por um potencial que dependa apenas da densidade no ponto avaliado, ou seja:

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (3.4)$$

em que: $\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ é a densidade de energia de troca e correlação para um gás de elétrons de densidade $n(\vec{r})$.

3.1.2 - Full-Potential Linear-Muffin-Tin-Orbitals

O método aplicado aos cálculos de estrutura de bandas foi o *Full-Potential Linear-Muffin-Tin-Orbitals* (FP-LMTO). Dentro deste método, o espaço é dividido em esferas *muffin-tin* não sobrepostas e centradas nos átomos (Figura 3.1). Assim, o potencial cristalino na região interior às esferas é expandido como uma combinação linear de harmônicos esféricos (A), de tal forma que se respeite o grupo de simetria local do sistema. Nas regiões intersticiais, o potencial é expandido em ondas planas, como séries de Fourier (B). Com a inclusão de uma dependência angular ao potencial, como é o caso do *full-potential*, pode-se descrever melhor eventuais anisotropias angulares na densidade eletrônica.

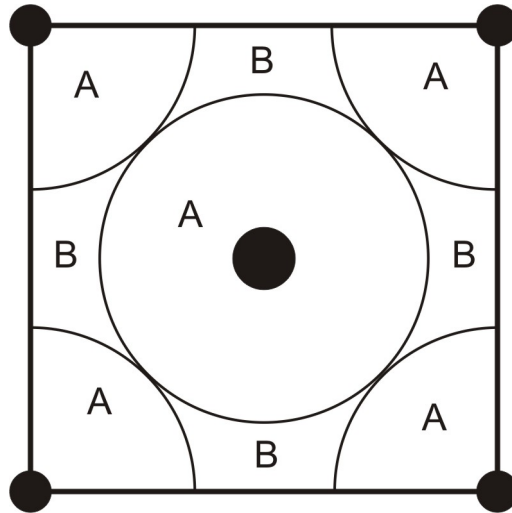


FIGURA 3.1: Cella unitária quadrada separada em esferas *muffin-tin*. Nas regiões A, o potencial cristalino é expandido em uma combinação linear de harmônicos esféricos, enquanto que em B, o potencial é expandido em ondas planas.

3.1.3 - LMTART

O método do FP-LMTO foi implementado com o pacote LMTART 6.5 (S.Y. Savrasov, 1996). Os dados necessários para o cálculo de estrutura de banda das fases metálica e isolante do VO_2 estão apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2. São eles: grupo espacial, parâmetros de rede e as posições dos átomos dentro da célula unitária.

TABELA 3.1 – Parâmetros utilizados no cálculo de estrutura de bandas da fase tetragonal.

VO ₂ Metálico	
Grupo Espacial	P 4 ₂ / mnm (136)
Parâmetros de Rede	a = 4.530 Å
	b = 4.530 Å
	c = 2.869 Å
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Posições Atômicas	V (2a) = (0; 0; 0), (½; ½; ½)
	O (4f) = ± (u; u; 0), ± (½ + u; ½ - u; ½); u = 0.305

TABELA 3.2 - Parâmetros utilizados no cálculo de estrutura de bandas da fase monoclinica.

VO ₂ Isolante	
Grupo Espacial	P 2 ₁ / c (14)
Parâmetros de Rede	a = 5.743 Å
	b = 4.517 Å
	c = 5.375 Å
	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta = 122.56^\circ$
Posições Atômicas	V (4e) = (0.233; 0.024; 0.021)
	O ₁ (4e) = (-0.118; 0.288; 0.272)
	O ₂ (4e) = (0.399; 0.315; 0.293)

O potencial de troca e correlação $V_{xc}(\vec{r})$ foi obtido utilizando-se a aproximação de Vosko (S. H. Vosko *et al.*, 1980), que consiste na parametrização de cálculos de Monte-Carlo para um gás de elétrons não-homogêneo. O potencial auto-consistente, a estrutura de bandas, a densidade de estados e a função dielétrica foram obtidos usando-se 24 pontos-**k** irredutíveis para a fase metálica, e 80 pontos-**k** irredutíveis para a fase isolante. A base para os elétrons de valência consistiu de funções do tipo 4s, 4p, e 3d para os átomos de V; e do tipo 2s, 2p, e 3d para os átomos de O. A energia total foi minimizada e obtida com um parâmetro de convergência de 1×10^{-3} eV.

3.1.4 - Cálculo da Resposta Óptica

Além da estrutura eletrônica, o pacote LMTART possibilitou a obtenção da função dielétrica do composto VO₂ para as fases metálica e isolante. A função dielétrica complexa consiste de uma parte real $\varepsilon_1(\omega)$ e uma parte imaginária $\varepsilon_2(\omega)$, de tal forma que:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (3.5)$$

A contribuição inter-bandas da parte imaginária da função dielétrica $\varepsilon_2(\omega)$ foi obtida a partir do cálculo de transições dipolares entre estados ocupados e desocupados (E.G. Maksimov *et al.*, 1989), enquanto que a fórmula de Drude foi utilizada para a contribuição intra-banda (E.G Maksimov *et al.*, 1988).

Após a obtenção de $\varepsilon_2(\omega)$, a parte real $\varepsilon_1(\omega)$ correspondente foi calculada utilizando as relações de Kramers-Kronig:

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (3.6)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (3.7)$$

em que P é o valor principal da integral de Cauchy.

Também foram calculados os espectros de *electron energy-loss* ($L(\omega)$) e o coeficiente de refletividade $R(\omega)$. Para isso, foram utilizadas as seguintes relações:

$$L(\omega) = \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right] \quad (3.8)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (3.9)$$

em que (3.9) é a equação de Fresnel, assumindo-se incidência normal.

3.2 - MODELO DE CLUSTER

O modelo baseia-se em um cluster octaédrico de $(\text{VO}_6)^{8-}$. Logo, obtém-se a mesma valência nominal do íon de vanádio no composto VO_2 : V^{4+} ($3d^1$). Dessa forma, supõe-se que, em primeira aproximação, as interações intra-cluster possuem mais peso que as inter-clusters. O cluster foi resolvido utilizando-se o método usual de interação de configurações (*configuration interaction method*), com a inclusão de diferentes canais de blindagem não-locais (*non-local screening channels*) para cada fase.

3.2.1 - Método de Interação de Configurações

O Hamiltoniano do método usual de interação de configurações é dado por:

$$H = \sum_i \varepsilon_{di} d_i^+ d_i + \sum_j \varepsilon_{pj} L_j^+ L_j + \sum_{i,j} T_{ij} (d_i^+ L_j + c.c.) + \sum_{i,j} U_{ij} d_i^+ d_i d_j^+ d_j \quad (3.10)$$

em que: d_i^+ (d_i) é o operador de criação (destruição) de um elétron d (metal de transição);

L_j^+ (L_j) é o operador de criação (destruição) de um elétron do orbital do ligante (oxigênio);

Os operadores L e L^+ atuam sobre uma combinação linear de orbitais de O $2p$ que leva em conta a simetria local. A primeira soma de L é feita sobre todas as possíveis simetrias (J), enquanto que a segunda é feita apenas sobre aquelas que interagem com os orbitais de V $3d$.

A função de onda do estado fundamental (GS – *ground state*) do íon V^{4+} é expandida além da configuração puramente iônica $3d^1$. Além desta, são consideradas outras configurações covalentes em que elétrons de V $3d$ não foram transferidos ao oxigênio:

$$\left| \psi_0^N \right\rangle_{GS} = \alpha \left| 3d^1 \right\rangle + \beta \left| 3d^2 \underline{L} \right\rangle + \gamma \left| 3d^3 \underline{L}^2 \right\rangle + \dots \quad (3.11)$$

em que \underline{L} denota um buraco na banda de O 2p.

Os principais parâmetros desse modelo são (G. van der Laan *et al.*, 1981; A. Fujimori e F. Minami, 1984):

- a energia de transferência de carga (*charge-transfer energy*) Δ , necessária para se transferir um elétron do orbital de O 2p para um orbital de V 3d:

$$\Delta = E(3d^2 \underline{L}) - E(3d^1) = \varepsilon_d - \varepsilon_p + U \quad (3.12)$$

- a energia de repulsão Coulombiana U , definida por:

$$U = E(3d^2) + E(3d^0) - 2E(3d^1) \quad (3.13)$$

- o elemento de matriz de hibridização entre os elétrons de V 3d e de O 2p, T , o qual é definido por:

$$\langle 3d^1 | H | 3d^2 \underline{L}_\mu \rangle = T_\mu \quad (3.14)$$

As diferentes simetrias dos orbitais (μ) produzem uma anisotropia nas hibridizações entre os orbitais t_{2g} e e_g do metal de transição, e os orbitais de O 2p:

$$\begin{cases} T_\sigma = \sqrt{3}pd\sigma \\ T_\pi = 2pd\pi \end{cases}, \quad T_\sigma \approx -2T_\pi \quad (3.15)$$

em que T_σ é utilizada para orbitais e_g e T_π para orbitais t_{2g} , e $pd\sigma$ e $pd\pi$ são as integrais de Slater-Koster (A.E. Bocquet *et al.*, 1996).

Além disso, para o cálculo do espectro de fotoemissão de nível interno, utiliza-se um potencial de atração entre o buraco de fotoionização e os elétrons $3d$ Q , que foi assumido como: $Q = 1.25 U$ (A.E. Bocquet *et al.*, 1996).

Cada configuração $3d^{n+k}\underline{L}^k$, $k = 0, 1, \dots$ considerada também é separada por efeitos de multipletto. Esses efeitos são definidos pelos seguintes parâmetros: a separação devido ao campo cristalino $10 Dq$, que está relacionada à separação entre os orbitais t_{2g} e e_g ; a integral de transferência $T_p = pp\pi - pp\sigma$, que reflete a largura da banda de O $2p$; e a integral intra-atômica de troca J , que está relacionada com a separação entre *spins* majoritário e minoritário.

Métodos experimentais normalmente perturbam o estado fundamental, tornando-o inacessível. Logo, além do estado fundamental, foram calculados os estados de remoção (RS – *removal state*), de adição (AS – *addition state*), e de caroço (CS – *core state*), os quais são obtidos a partir do estado fundamental, através da remoção de um elétron $3d$ (RS), adição de um elétron $3d$ (AS), ou remoção de um elétron de nível interno (CS). Logo, as funções de onda desses estados foram expandidas em:

$$|\psi^{N-1}\rangle_{RS} = \alpha|3d^0\rangle + \beta|3d^1\underline{L}\rangle + \gamma|3d^2\underline{L}^2\rangle + \dots \quad (3.16)$$

$$|\psi^{N+1}\rangle_{AS} = \alpha|3d^2\rangle + \beta|3d^3\underline{L}\rangle + \gamma|3d^4\underline{L}^2\rangle + \dots \quad (3.17)$$

$$|\psi^C\rangle_{CS} = \alpha|\underline{c}3d^1\rangle + \beta|\underline{c}3d^2\underline{L}\rangle + \gamma|\underline{c}3d^3\underline{L}^2\rangle + \dots \quad (3.18)$$

em que \underline{c} indica um buraco de nível interno.

Assim, as configurações e níveis de energia iniciais para os estados GS, RS, AS, e CS, em função dos parâmetros, estão representados na Figura 3.2. Por simplicidade, foram consideradas apenas algumas configurações e a separação por multipletos não foi representada. É importante notar que o diagrama foi feito para o caso em que $\Delta < U$. Neste caso, o sistema está em um regime de transferência de carga (*charge-transfer regime*) e a configuração de menor energia no estado de remoção está relacionada a um estado covalente,

blindado (*well-screened*) por um elétron do O 2p ($3d^1\bar{L}$). No outro caso, em que $\Delta > U$, o sistema estaria em um regime de Mott-Hubbard, e a configuração de menor energia no estado de remoção seria um estado não blindado (*poorly-screened*) ($3d^0$) (J. Zaanen *et al.*, 1985).

Configurações e Níveis de Energia

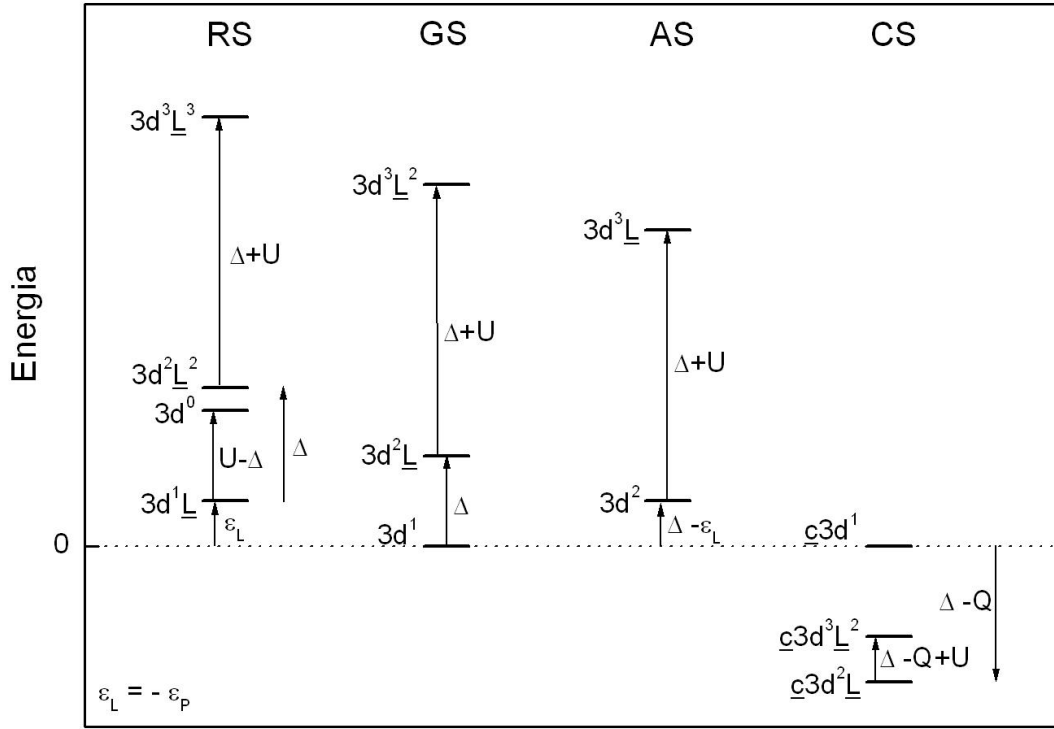


FIGURA 3.2: Diagrama mostrando os diferentes estados, suas configurações e níveis iniciais de energia.

Para ilustrar como é a construção de um Hamiltoniano no caso do método de interação de configurações, suponha um estado fundamental expandido nas seguintes configurações:

$$|\psi_0\rangle = \alpha|3d^1\rangle + \beta|3d^2\bar{L}\rangle + \gamma|3d^3\bar{L}^2\rangle \quad (3.19)$$

Levando-se em conta a separação de multipletos devido ao campo cristalino e à largura da banda de O 2p, a expansão do estado fundamental fica:

$$|\psi_0\rangle = \alpha|t^1\rangle + \beta_1|t^2\bar{t}\rangle + \beta_2|t^1e^1\bar{e}\rangle + \gamma_1|t^3\bar{t}^2\rangle + \gamma_2|t^2e^1\bar{t}\bar{e}\rangle + \gamma_3|t^1e^2\bar{e}^2\rangle \quad (3.20)$$

em que: t (e) corresponde a um elétron com simetria t_{2g} (e_g); e \bar{t} (\bar{e}) corresponde a um buraco com simetria t_{2g} (e_g) na banda de O 2p.

Na base representada na Eq. 3.20, o Hamiltoniano do estado fundamental fica:

$$H_0 = \begin{pmatrix} -4Dq & \sqrt{5}T_\pi & \sqrt{4}T_\sigma & 0 & 0 & 0 \\ & \Delta - 8Dq + Tp & 0 & \sqrt{4}T_\pi & \sqrt{4}T_\sigma & 0 \\ & & \Delta + 2Dq - Tp & 0 & \sqrt{5}T_\pi & \sqrt{3}T_\sigma \\ & & & 2\Delta + U - & 0 & 0 \\ & & & -12Dq + 2Tp & & \\ & & & & 2\Delta + U - & 0 \\ & & & & -2Dq & \\ & & & & & 2\Delta + U + \\ & & & & & + 8Dq - 2Tp \end{pmatrix}$$

em que, os elementos diagonais representam as posições iniciais em energia das configurações da base, enquanto que os elementos não-diagonais estão relacionados com as interações entre estas configurações.

Dessa forma, a resolução do método de interação de configurações consiste na diagonalização de H , para cada estado considerado (GS, AS, ...), na base expandida das configurações. Os auto-valores obtidos correspondem às energias dos estados finais, enquanto que os auto-vetores estão relacionados com o peso de cada configuração, em cada estado final. Para o GS, a auto-energia de menor valor define o verdadeiro estado fundamental do sistema, enquanto que para os outros estados (RS, AS, CS) cada auto-função corresponde a uma transição discreta, com energia definida por seu auto-valor.

A seguir, é calculado o respectivo peso espectral (intensidade) de cada estado. O peso espectral de fotoemissão $A(\omega)$, por exemplo, é calculado utilizando a seguinte definição:

$$A(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[G(\omega)] \quad (3.21)$$

Por sua vez, a função de Green $G(\omega)$ é obtida da seguinte forma:

$$G(t) = +i \langle \psi_0^N | d^+(t) d(0) | \psi_0^N \rangle, \quad t > 0 \quad (3.22)$$

Na representação de Heisenberg: $d^+(t) = e^{\frac{iHt}{\hbar}} d^+ e^{-\frac{iHt}{\hbar}}$, $d(0) = d$

$$G(t) = +i \langle \psi_0^N | e^{\frac{iHt}{\hbar}} d^+ e^{-\frac{iHt}{\hbar}} d | \psi_0^N \rangle \quad (3.23)$$

$$G(t) = +i \langle \psi_0^N | d^+ e^{\frac{i(E_0^N - H)t}{\hbar}} d | \psi_0^N \rangle \quad (3.24)$$

Aplicando a transformada de Fourier:

$$G(\omega) = \langle \psi_0^N | d^+ \frac{1}{\omega + E_0^N - H + i\varepsilon} d | \psi_0^N \rangle \quad (3.25)$$

Utilizando a Eq. 3.25, não seria necessário o cálculo de outros estados além do estado fundamental. Porém, dessa forma perde-se a informação da composição dos estados finais. Assim, o peso espectral $A(\omega)$ pode ser obtido através de uma outra representação. Inserindo o operador identidade ($I = \sum_i | \psi_i^{N-1} \rangle \langle \psi_i^{N-1} |$) na Eq. 3.25:

$$G(\omega) = \sum_{i,i'} \langle \psi_0^N | d^\dagger | \psi_i^{N-1} \rangle \langle \psi_i^{N-1} | \frac{1}{\omega + E_0^N - H + i\varepsilon} | \psi_{i'}^{N-1} \rangle \langle \psi_{i'}^{N-1} | d | \psi_0^N \rangle \quad (3.26)$$

que é conhecida como representação de Lehmann.

Porém:

$$\langle \psi_i^{N-1} | \frac{1}{\omega + E_0^N - H + i\varepsilon} | \psi_{i'}^{N-1} \rangle = \frac{1}{\omega + E_0^N - E_i^{N-1} + i\varepsilon} \delta_{i,i'}$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\omega + E_0^N - E_i^{N-1} + i\varepsilon} = -i\pi \delta(\omega + E_0^N - E_i^{N-1})$$

Logo:

$$G(\omega) = -i\pi \sum_i \left| \langle \psi_i^{N-1} | d | \psi_0^N \rangle \right|^2 \delta(\omega + E_0^N - E_i^{N-1}) \quad (3.27)$$

Aplicando (3.27) em (3.21):

$$A(\omega) = \sum_i \left| \langle \psi_i^{N-1} | d | \psi_0^N \rangle \right|^2 \delta(\omega + E_0^N - E_i^{N-1}) \quad (3.28)$$

que coincide com a aproximação súbita (*sudden approximation*).

Nos casos do espectro de fotoemissão de nível interno (*core-level PES*), fotoemissão inversa (IPES), e absorção de raios-X (XAS), o peso espectral é obtido similarmente. Porém, o operador de destruição de elétron d (d) é substituído pelos operadores de destruição de elétron de nível interno (c), de criação de elétron d (d^\dagger), e de criação de um elétron O $2p$ (p^\dagger), respectivamente, assim como também se substitui os correspondentes *bra* $\langle \psi_i^{N-1} |$ e energia E_i^{N-1} (para maiores informações sobre os métodos experimentais, veja o Apêndice).

3.2.2 - Canal de Blindagem Não-Local Coerente (*Non-local Coherent Screening Channel*)

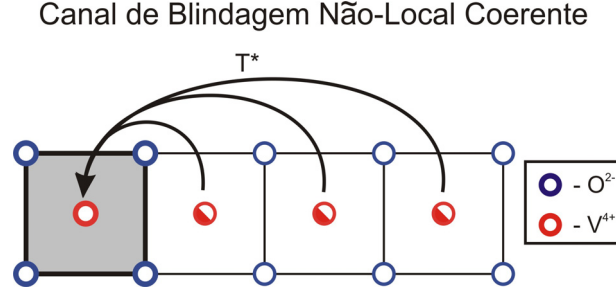


FIGURA 3.3: Esquema da flutuação correspondente ao canal não-local coerente.

Os cálculos de modelo de cluster para a fase metálica do VO_2 incluíram um canal de blindagem não-local coerente (A.E. Bocquet *et al.*, 1995; M. Taguchi *et al.*, 2005; R.J.O. Mossaneck *et al.*, 2006b). Usualmente, apenas a flutuação de carga local, com origem no orbital de O $2p$, é considerada ($3d^{n+1}\underline{L}$, etc.). Este canal de blindagem não-local tem origem num estado deslocalizado presente no nível de Fermi, similar ao estado de quasi-partícula previsto na teoria de DMFT (A. Georges *et al.*, 1996). A Figura 3.3 representa esquematicamente essa flutuação de carga coletiva, que está relacionada ao caráter metálico do sistema. Assim, a função de onda do estado fundamental, assim como os outros estados, foi expandida da seguinte forma:

$$\begin{aligned} |\psi_0\rangle_{GS} = & \alpha|3d^1\rangle + \beta|3d^2\underline{C}\rangle + \gamma|3d^2\underline{L}\rangle + \delta|3d^3\underline{C}^2\rangle + \\ & + \mu|3d^3\underline{CL}\rangle + \eta|3d^3\underline{L}^2\rangle \dots \end{aligned} \quad (3.29)$$

em que \underline{C} denota um buraco na banda do estado coerente.

Então, para a fase metálica, o Hamiltoniano a ser resolvido é:

$$H' = H + H_{COH} \quad (3.30)$$

em que H é o Hamiltoniano usual (vide seção 3.2.1) e H_{COH} é definido por:

$$H_{COH} = \sum_{i,j} T_{ij}^* (d_i^+ C_j + c.c.) \quad (3.31)$$

em que C_j é o operador de destruição de um elétron da banda coerente.

Essa flutuação não-local possui dois parâmetros extras:

- a energia de transferência de carga Δ^* , que é definida por:

$$\Delta^* = E(3d^2 \underline{C}) - E(3d^1) \quad (3.32)$$

- a integral de transferência inter-cluster efetiva T^* , responsável pela hibridização entre os elétrons d e os elétrons da banda coerente.

$$\langle 3d^1 | H | 3d^2 \underline{C} \rangle = T^* \quad (3.33)$$

Assim, as configurações e os níveis de energia iniciais do estado fundamental para a fase metálica estão representados na Tabela 3.3.

TABELA 3.3 - Configurações e níveis de energia do estado fundamental metálico.

VO ₂ Metálico – Estado Fundamental	
Configuração	Energia
$3d^1$	0 (referência)
$3d^2 \underline{C}$	Δ^*
$3d^2 \underline{L}$	Δ
$3d^3 \underline{C}^2$	$2 \Delta^* + U$
$3d^3 \underline{CL}$	$\Delta^* + \Delta + U$
$3d^3 \underline{L}^2$	$2\Delta + U$

3.2.3 - Canal de Blindagem Não-Local de Hubbard (*Non-Local Hubbard Screening Channel*)

Canal de Blindagem Não-Local de Hubbard

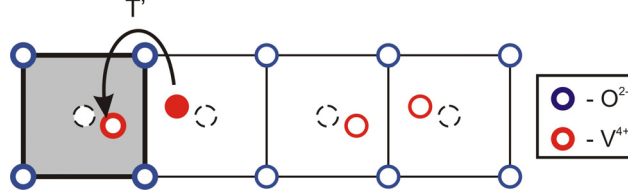


FIGURA 3.4: Esquema da flutuação correspondente ao canal não-local de Hubbard.

Durante a transição de fase, as flutuações de caráter metálico são suprimidas, e a blindagem coerente desaparece. Logo, para os cálculos da fase isolante do VO₂ foi incluído um canal extra de blindagem não-local de Mott-Hubbard (M.A. van Veenendaal e G.A. Sawatzky, 1993; K. Okada e A. Kotaki, 1995). Essa flutuação de carga tem origem no íon de V⁴⁺ vizinho, dentro do dîmero. A Figura 3.4 descreve pictoricamente esse canal de blindagem intra-dîmero, em que ocorre a transferência de um elétron $d_{||}$. Assim, a função de onda do estado fundamental isolante, assim como os outros estados, foi expandida da seguinte forma:

$$\begin{aligned} |\psi_0\rangle_{GS} = & \alpha |3d^1\rangle + \beta |3d^2 \underline{L}\rangle + \gamma |3d^2 \underline{D}\rangle + \delta |3d^3 \underline{L}^2\rangle + \\ & + \mu |3d^3 \underline{LD}\rangle \dots \end{aligned} \quad (3.34)$$

em que \underline{D} denota um buraco na banda do íon de V⁴⁺ vizinho.

O Hamiltoniano agora é definido como:

$$H'' = H + H_{HUB} \quad (3.35)$$

em que H é o Hamiltoniano usual, e H_{HUB} é definido como:

$$H_{HUB} = \sum_{i,j} T_{ij}' (d_i^+ D_j + c.c.) \quad (3.36)$$

em que D_j é o operador de destruição de um elétron do íon vizinho de V^{4+} , dentro do dímero.

Da mesma forma em que a blindagem coerente, há dois parâmetros extras:

- a energia de transferência Δ' , que é definida como:

$$\Delta' = E(3d^2 \underline{D}) - E(3d^1) \quad (3.37)$$

- a integral de transferência inter-cluster efetiva T' , responsável pela hibridização entre os elétrons d e os elétrons da banda do íon vizinho. Este parâmetro está relacionado com o dobramento da banda $d_{||}$ na fase isolante.

$$\langle 3d^1 | H | 3d^2 \underline{D} \rangle = T' \quad (3.38)$$

Assim, as configurações e os níveis de energia iniciais do estado fundamental para a fase isolante estão representados na Tabela 3.4.

TABELA 3.4 - Configurações e níveis de energia do estado fundamental isolante.

VO ₂ Isolante – Estado Fundamental	
Configuração	Energia
$3d^1$	0 (referência)
$3d^2 \underline{L}$	Δ
$3d^2 \underline{D}$	Δ'
$3d^3 \underline{L}^2$	$2 \Delta + U$
$3d^3 \underline{LD}$	$\Delta + \Delta' + U$

3.2.4 - Valores dos Parâmetros do Modelo de Cluster

Os parâmetros utilizados no cálculo do modelo de cluster estão na Tabela 3.5. Eles foram escolhidos de tal forma que estão em acordo com trabalhos anteriores (A.E. Bocquet *et al.*, 1996; T. Uozumi *et al.*, 1993), e dão a melhor concordância com os resultados experimentais. Os estados foram expandidos em configurações com múltiplas transferências eletrônicas ($3d^1$, $3d^2\bar{C}$, $3d^2\bar{L}$, etc.). A expansão com até quatro transferência é suficiente para que a convergência da energia do estado fundamental seja melhor que 1×10^{-2} eV.

Pode-se destacar que o composto VO_2 está em um regime de transferência de carga altamente hibridizado (*highly mixed charge-transfer regime*), já que $\Delta < U$, e T_σ é grande. Além disso, o fato de a blindagem coerente ter origem em um estado deslocalizado (com grande comprimento de onda) faz com que a energia de transferência Δ^* seja pequena (em primeira aproximação tem o valor de metade da largura da banda ocupada de V $3d$). Também, o fato de a blindagem de Hubbard ser não-local, porém com origem em um sítio apenas, faz com que a energia de transferência Δ' seja relativamente alta e maior que Δ^* (Δ' é assumida como U , que é típico de uma flutuação de Mott-Hubbard). Finalmente, a distorção cristalográfica e formação dos pares V-V dá lugar a uma interação muito forte entre os elétrons intra-dímero. Essa interação está representada pelo alto valor de T' na fase isolante.

TABELA 3.5 - Parâmetros para o cálculo das fases metálica e isolante do VO_2 .

Parâmetros	VO_2 Metálico	VO_2 Isolante
Δ		2.0 eV
U		4.5 eV
T_σ		3.2 eV
T_p		1.0 eV
10 Dq		1.9 eV
J		0.4 eV
Δ^*	0.6 eV	-
T^*	0.26 eV	-
Δ'	-	4.5 eV (U)
T'	-	2.5 eV

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - CÁLCULO DE ESTRUTURA DE BANDAS

A Figura 4.1 apresenta a densidade de estados (DOS) calculada por DFT para as fases metálica e isolante do VO_2 , decomposta nas principais contribuições. O zero de energia representa o nível de Fermi. Logo, estados ocupados têm energia negativa, enquanto que estados desocupados possuem energia positiva. Como há duplicação do número de fórmulas por cela unitária na fase isolante, a DOS nessa fase é duas vezes mais intensa (vide escala).

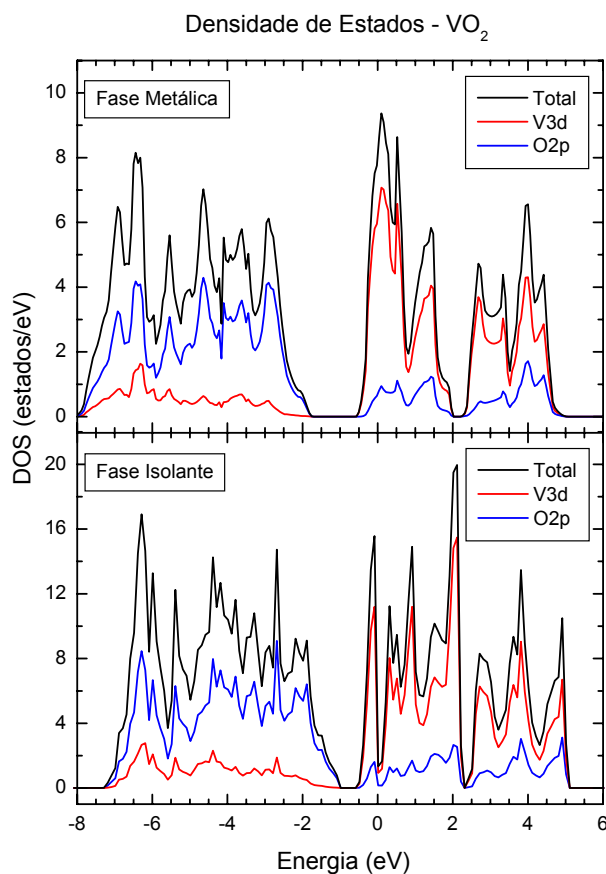


FIGURA 4.1: Densidade de estados das fases metálica e isolante do composto VO_2 .

O cálculo da estrutura tetragonal resultou em uma solução metálica já que apresenta densidade de estados finita através do nível de Fermi. A DOS é composta de três estruturas principais. De -8.0 a -2.0 eV, há uma banda formada predominantemente por estados de O $2p$, misturados covalentemente com estados de V $3d$. O fundo dessa banda apresenta uma

maior mistura, caracterizando um estado ligante, enquanto que o topo é quase todo formado por estados não-ligantes puros de O $2p$. De -0.5 a 5.0 eV a banda apresenta um caráter predominante de V $3d$. Ela está desdobrada devido aos efeitos de campo cristalino nas bandas t_{2g} (-0.5 a 2.0 eV) e e_g (2.0 a 5.0 eV). Estas estruturas também apresentam mistura com estados de O $2p$, sendo maior na banda e_g .

O cálculo da estrutura monoclinica apresenta uma solução semi-metálica, com um mínimo (*pseudo-gap*) no nível de Fermi. A ausência de um *gap* real se deve à limitação da aproximação de LDA, a qual não inclui corretamente efeitos de muitos-corpos. Assim como na fase metálica, a DOS é composta de três estruturas principais. A banda de -7.0 a -1.0 eV é formada predominantemente por estados de O $2p$ enquanto que a banda de -0.5 a 5.0 eV possui caráter principal de V $3d$, e é desdobrada novamente nas bandas t_{2g} e e_g . Através da transição, a banda de O $2p$ não sofre muitas mudanças. A principal diferença ocorre na banda de V $3d$. A banda t_{2g} apresenta a formação de um *pseudo-gap* além do surgimento de dois picos (em aproximadamente -0.1 e 2.0 eV), enquanto que a banda e_g mostra um pequeno alargamento.

Para investigar as mudanças ocorridas na banda $d_{||}$ através da transição de fase, a estrutura de bandas foi calculada. As Figuras 4.2 e 4.3 mostram a estrutura de banda das fases metálica e isolante do VO₂, na região da banda de V $3d$, através das principais direções de simetria do espaço recíproco. A largura da faixa colorida está relacionada com o caráter $d_{||}$ presente em cada banda. Ao lado, as figuras mostram o peso da contribuição da banda $d_{||}$ para a densidade de estados, e um esquema qualitativo da estrutura eletrônica mostrado na seção 2.2.

Pode-se notar que há um grau de mistura entre as bandas t_{2g} e e_g relativamente grande, já que a contribuição $d_{||}$ está espalhada por toda a região da banda de V $3d$. Mesmo assim, o modelo de Goodenough é reproduzido qualitativamente. Para a fase metálica, a banda $d_{||}$ tem peso predominante na região entre -0.5 e 1.0 eV. Ela apresenta uma dispersão relativamente alta, cruzando o nível de Fermi, e sendo responsável pelo caráter metálico do composto. Já na fase isolante, a banda $d_{||}$ apresenta pouca dispersão e é a principal responsável pelos dois picos presentes na banda t_{2g} (em -0.1 e 2.0 eV). Dessa forma, a banda $d_{||}$ deixa de estar localizada no fundo da banda de V $3d$ na fase metálica, e é desdobrada nas partes ocupada ($d_{||}$) e desocupada ($d_{||}^*$), através da transição de fase. O desdobramento obtido entre as bandas $d_{||}$ e $d_{||}^*$, através do cálculo de LDA, é de aproximadamente 2.0 eV.

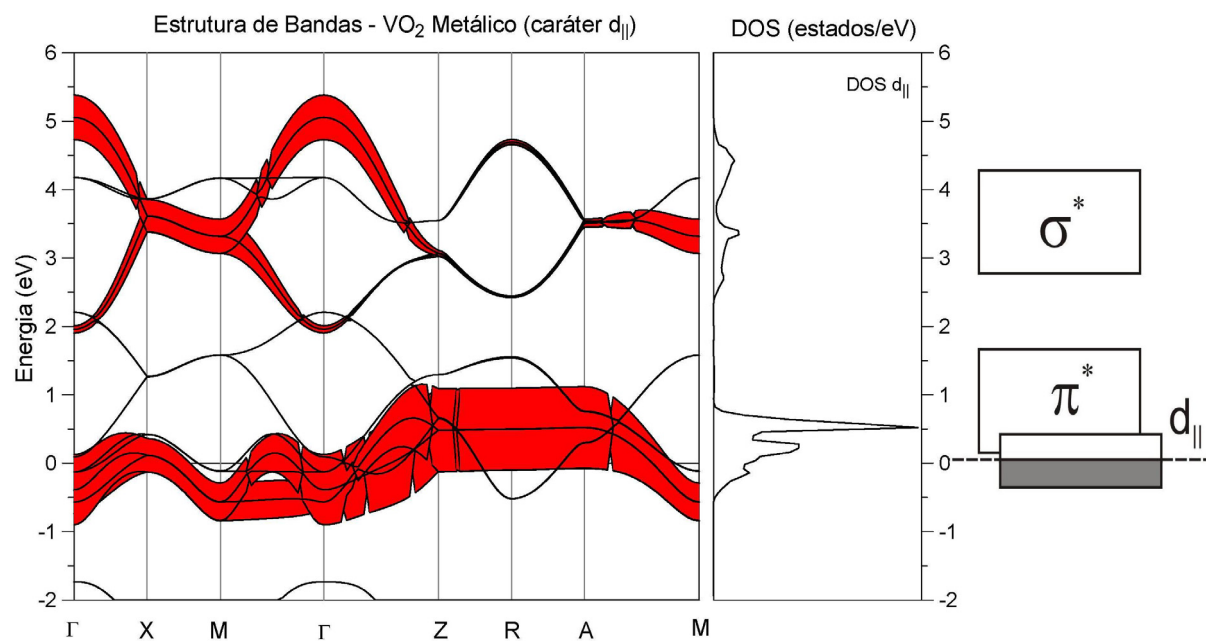


FIGURA 4.2: Estrutura de bandas e caráter $d_{||}$ para a fase metálica do VO_2 .

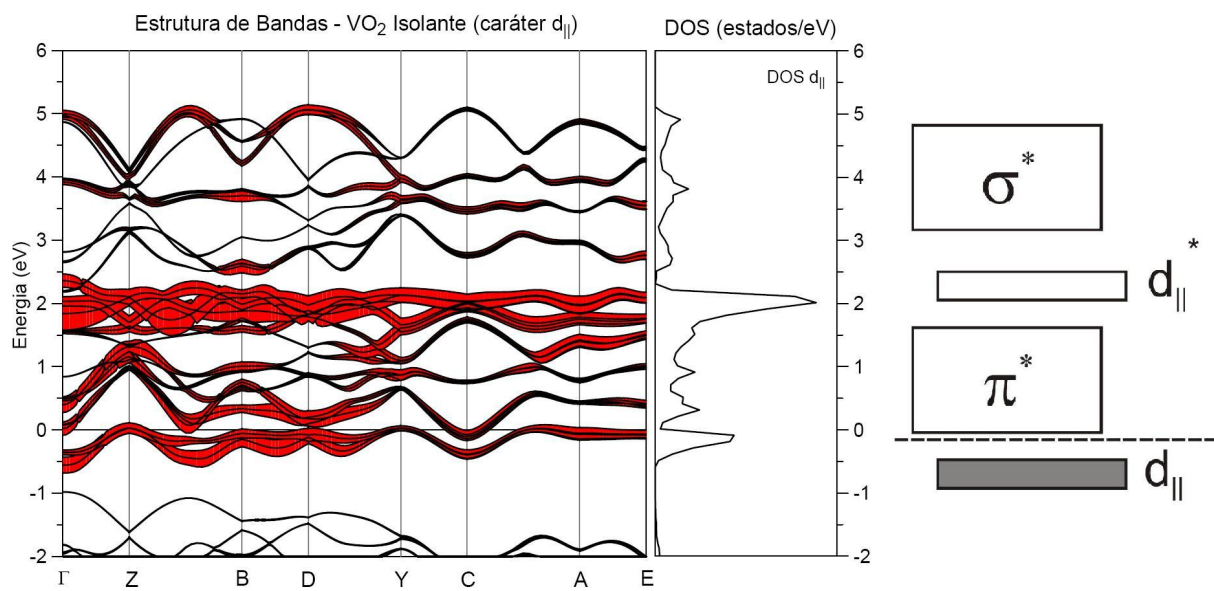


FIGURA 4.3: Estrutura de bandas e caráter $d_{||}$ para a fase isolante do VO_2 .

Uma comparação entre os cálculos e espectros experimentais indicaria discrepâncias nos cálculos da fase isolante. Olhando exclusivamente para a região ocupada, a subestimação do valor do *band gap* (de aproximadamente 0.7 eV) indicaria que os efeitos de correlação eletrônica têm papel fundamental na descrição da transição de fase desse sistema. Porém os métodos que incluem estes efeitos (como DMFT ou *GW*) tendem a superestimar os efeitos da TMI, e falham na descrição dos estados desocupados do VO₂. Logo, somente os efeitos de muitos corpos não podem explicar a transição como um todo. Além disso, um modelo de LDA consegue descrever razoavelmente bem a estrutura eletrônica do composto. A principal mudança através da transição é o desdobramento da banda $d_{||}$ nas partes ocupada e desocupada devido à maior interação entre os íons de vanádio dentro do dímero. Enquanto que o valor experimental desse desdobramento é de aproximadamente 2.6 eV, o resultados de LDA fornecem um valor de 2.0 eV para o desdobramento da banda $d_{||}$ na fase isolante. Isso indica que os efeitos da distorção cristalográfica são predominantes nesta transição. (R.J.O. Mossaneck e M. Abbate, 2005).

4.2 - RESPOSTA ÓPTICA

A Figura 4.4 mostra a densidade de estados para as fases metálica e isolante do VO₂. As setas representam as transições atribuídas ao espectro óptico do VO₂ para ambas as fases.

Para a fase metálica, o espectro óptico é atribuído a transições intra-banda do tipo d-d, entre estados t_{2g} ocupados e desocupados (A). Além disso, há transições inter-bandas do tipo d-d de estados t_{2g} ocupados a estados e_g desocupados (B). Finalmente, o espectro é completado por transições inter-bandas do tipo p-d de estados não-ligantes de O 2*p* para estados desocupados com simetria t_{2g} (C) e simetria e_g (D).

Para a fase isolante, a resposta óptica é composta de transições inter-banda do tipo d-d de estados ocupados t_{2g} a estados desocupados com simetria t_{2g} (A) e simetria e_g (B). Além disso, é formado também por transições inter-bandas do tipo p-d de estados no topo da banda de O 2*p* para estados desocupados t_{2g} (C) e estados desocupados e_g (D). Finalmente, existem transições da banda $d_{||}$ ocupada para a respectiva banda $d_{||}^*$ desocupada (A').

As transições do tipo p-d (C e D) vêm de estados não-ligantes O 2*p* no topo da banda de valência. Os estados de O 2*p* são separados em seis diferentes tipos de simetria pelo campo octaédrico local (E_g , T_{2g} , T_{1g} , T_{1u} , A_{1g} , e T_{2u}). Para transições ópticas, a única simetria de O 2*p*

em que a regra de seleção dipolar permite o acesso a estados de $V\ 3d$ é a T_{1u} . De acordo com cálculos de modelo de cluster, o estado com simetria T_{1u} aparece em aproximadamente 4.0 eV (vide Fig. 4.13) (R.J.O. Mossaneck e M. Abbate, 2006a), o que está em bom acordo com a origem das transições p-d apresentada na Figura 4.4.

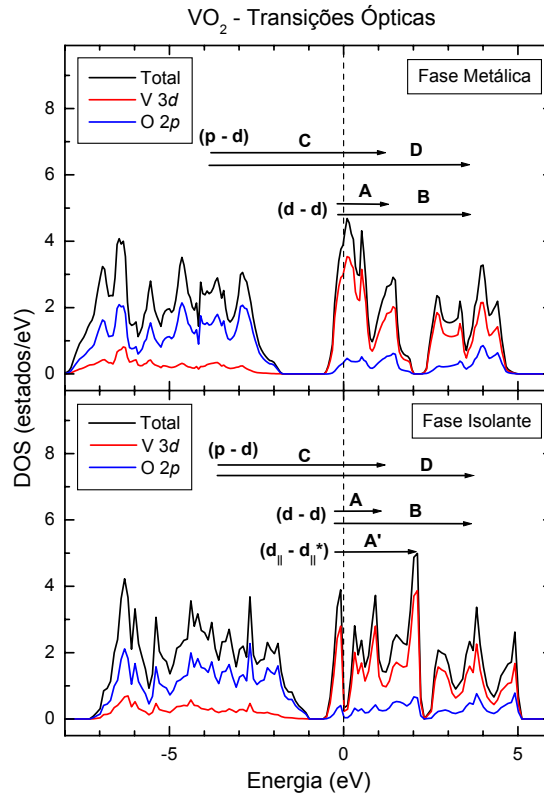


FIGURA 4.4: DOS e transições atribuídas ao espectro óptico nas fases metálica e isolante do VO_2 .

A Figura 4.5 apresenta os cálculos da parte imaginária $\epsilon_2(\omega)$ e da parte real $\epsilon_1(\omega)$ da função dielétrica para a fase metálica do VO_2 , as quais estão decompostas nas polarizações paralela e perpendicular ao eixo c do cristal rutilo. As letras no gráfico estão relacionadas às transições descritas pela Figura 4.4. A parte imaginária $\epsilon_2(\omega)$ apresenta a estrutura de Drude (A) a baixas frequências, que é característica de estados metálicos. Esta estrutura é atribuída a transições intra-banda do tipo d-d de estados ocupados para estados desocupados com a mesma simetria t_{2g} . A próxima estrutura (B) está relacionada a transições inter-bandas do tipo d-d de estados t_{2g} ocupados a estados e_g desocupados. As estruturas C e D correspondem a transições inter-banda do tipo p-d a estados desocupados t_{2g} e e_g , respectivamente. Finalmente, a dependência com a polarização nesta fase é relativamente pequena.

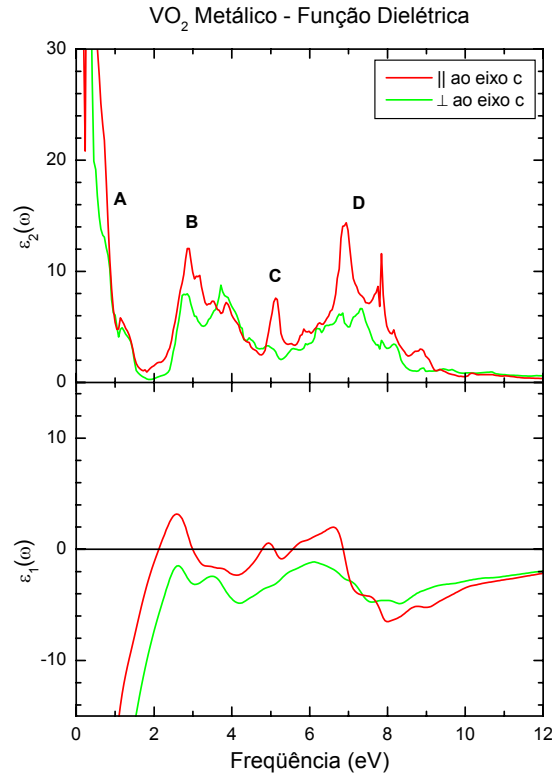


FIGURA 4.5: Função dielétrica calculada para a fase metálica do VO₂.

A Figura 4.6 compara $\epsilon_2(\omega)$ obtido a partir de resultados experimentais (H.W. Verleur *et al.*, 1968), com os resultados dos cálculos para a fase metálica do VO₂, na região entre 0.5 e 5.0 eV. Os cálculos reproduzem com um acordo relativamente bom as posições em frequência, as intensidades relativas e também a dependência com a polarização. Nessa região de frequências, o espectro é formado por transições do tipo d-d entre estados ocupados t_{2g} e estados desocupados com simetria t_{2g} (A) e simetria e_g (B). No último painel da Figura 4.6, a densidade de estados total desocupada da fase metálica é apresentada. A semelhança entre a DOS e $\epsilon_2(\omega)$ indica que o espectro até 5.0 eV é, de fato, dominado por transições d-d.

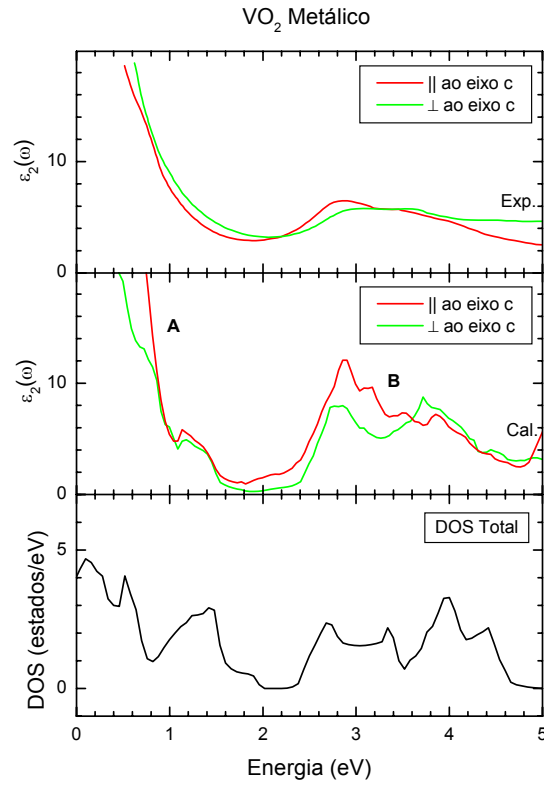


FIGURA 4.6: Parte imaginária da função dielétrica na fase metálica. Topo: resultado experimental; centro: espectro calculado. Abaixo, a parte desocupada da densidade de estados.

A Figura 4.7 mostra os cálculos da parte imaginária $\epsilon_2(\omega)$ e da parte real $\epsilon_1(\omega)$ da função dielétrica para a fase isolante do VO_2 decompostas nas polarizações paralela e perpendicular ao eixo c do cristal rutilo. As letras no gráfico estão relacionadas às transições descritas na Figura 4.4. Nessa fase, a contribuição intra-banda de Drude desaparece. A primeira estrutura (A) é atribuída a transições do tipo d-d, da banda $d_{||}$ ocupada à banda t_{2g} desocupada. O pico A' corresponde a transições entre as partes ocupada e desocupada da banda $d_{||}$ ($d_{||}-d_{||}^*$), enquanto que a estrutura B está relacionada a transições entre a banda $d_{||}$ e estados e_g desocupados. Finalmente, as estruturas C e D correspondem a transições do tipo p-d de estados no topo da banda de O $2p$ a estados desocupados com simetria t_{2g} e simetria e_g , respectivamente. A dependência angular da polarização é maior nessa fase, mostrando-se especialmente alta no pico A', o que confirma a sua atribuição a transições $d_{||}-d_{||}^*$.

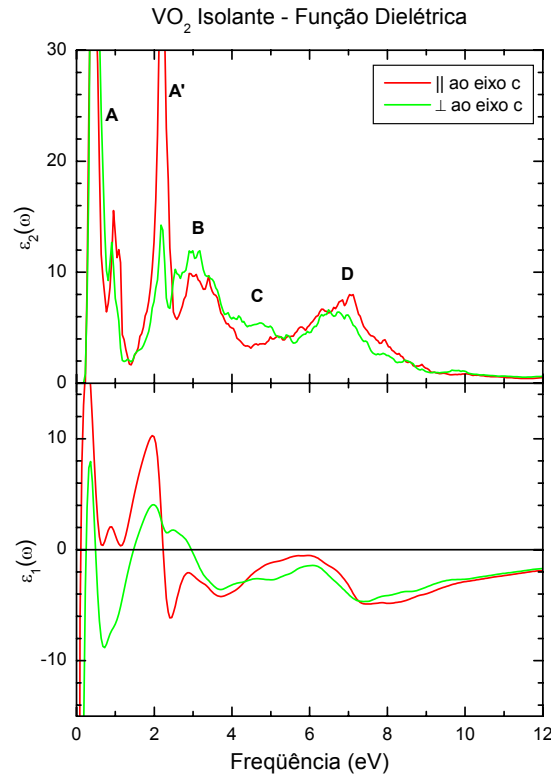


FIGURA 4.7: Função dielétrica calculada para a fase isolante do VO₂.

A Figura 4.8 compara $\varepsilon_2(\omega)$ obtido a partir de resultados experimentais (H.W. Verleur *et al.*, 1968), com os resultados dos cálculos para a fase isolante do VO₂, na região entre 0.5 e 5.0 eV. O espectro calculado nessa fase foi rigidamente transladado em 0.6 eV para levar em conta a ausência do *band gap* dentro da aproximação de LDA. Dessa forma, os resultados reproduzem razoavelmente as posições em frequência. Porém as intensidades das estruturas A e A', assim como a dependência com a polarização, são superestimadas. O espectro nesse intervalo é formado por transições do tipo d-d entre estados da banda $d_{||}$ ocupada a estados desocupados com simetria t_{2g} (A), $d_{||}^*$ (A'), e e_g (B). No último painel da Figura 4.8, a densidade de estados total desocupada da fase isolante, a qual foi transladada em 0.6 eV, é apresentada. Novamente, a similaridade de $\varepsilon_2(\omega)$ com a densidade de estados desocupada, indica que as estruturas até 5.0 eV são formadas principalmente por transições do tipo d-d.

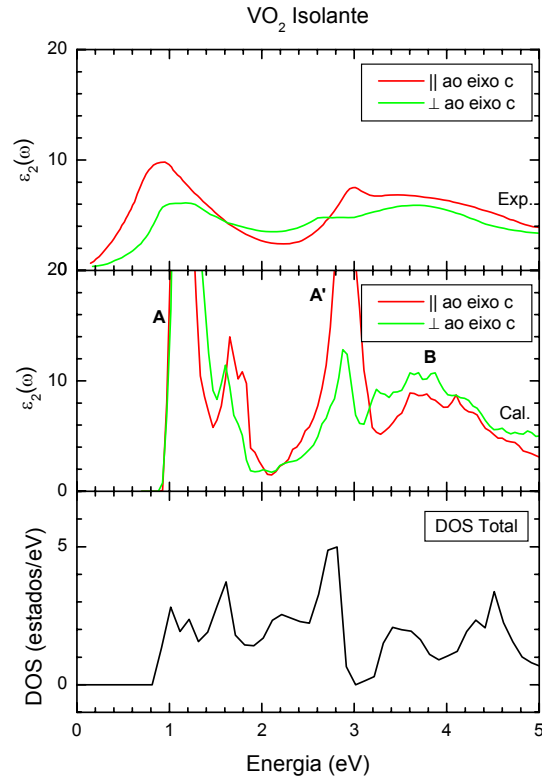


FIGURA 4.8: Parte imaginária da função dielétrica na fase isolante. Topo: resultado experimental; centro: espectro calculado. Abaixo, a parte desocupada da densidade de estados.

A Figura 4.9 compara o espectro calculado de EELS ($L(\omega)$) nas fases metálica e isolante, com resultados experimentais (H. Abe *et al.*, 1997). Os cálculos da fase isolante foram deslocados em 0.6 eV para compensar a ausência do *band gap*. Os resultados reproduzem não só as posições em energia das diferentes estruturas, mas também as intensidades relativas. Além disso, explica as mudanças através da transição de fase. Um máximo em $L(\omega)$ está relacionado com um mínimo de $\epsilon(\omega)$ (vide Eq. 3.8). O pico em 1.7 eV, na fase metálica, está relacionado com um mínimo simultâneo de $\epsilon_1(\omega)$ e $\epsilon_2(\omega)$ (vide Figura 4.5). Esta estrutura diminui na fase isolante, pois a banda $d_{||}$ move-se para essa região de energia, diminuindo o mínimo em $\epsilon_2(\omega)$, e produzindo um máximo em $\epsilon_1(\omega)$ (vide Figura 4.7).

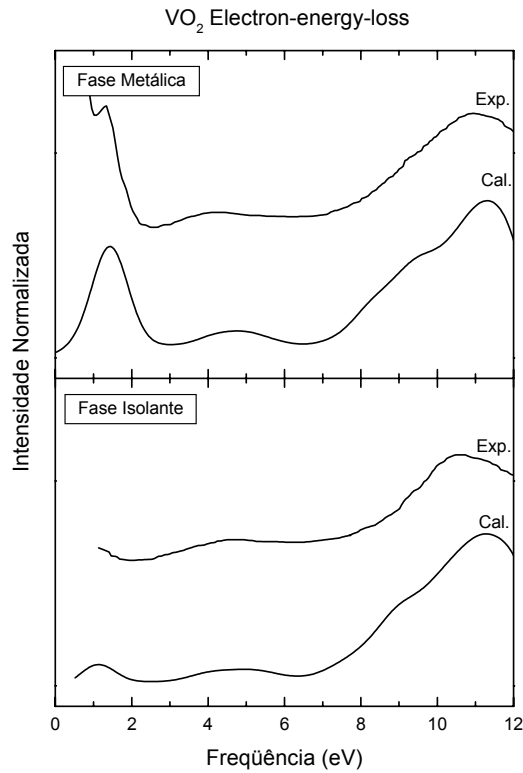


FIGURA 4.9: Espectro de EELS para ambas as fases comparado com resultados experimentais.

A Figura 4.10 compara o espectro calculado de refletividade para as fases metálica e isolante do VO_2 com resultados experimentais (S. Shin *et al.*, 1990). O cálculo da fase isolante foi transladado novamente em 0.6 eV para compensar a falta do *band gap*. Na fase metálica, os resultados reproduzem qualitativamente bem as posições em energia, as intensidades relativas e a dependência com a polarização. As estruturas A e B estão relacionadas a transições d-d, enquanto que os picos C e D correspondem a transições do tipo p-d. Na fase isolante, também há um acordo relativamente bom com o resultado experimental, em que até a dependência com a polarização é reproduzida. As estruturas A, A' e B estão relacionadas com transições d-d, e os picos C e D correspondem a transições do tipo p-d.

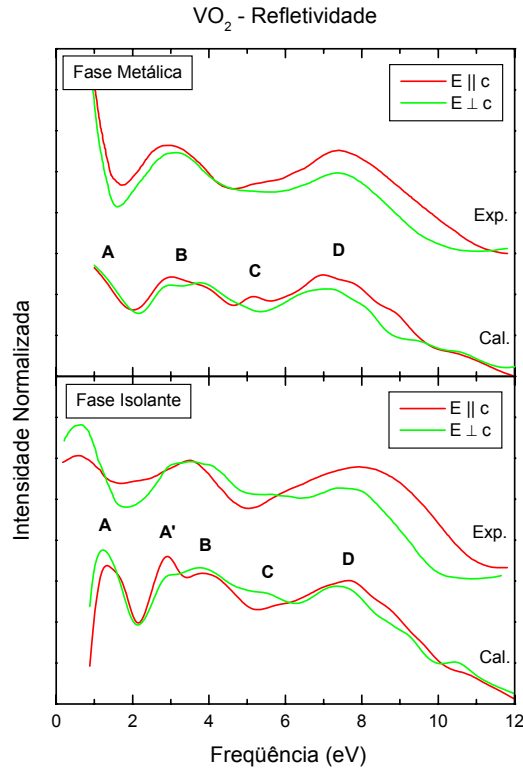


FIGURA 4.10: Espectro de refletividade para ambas as fases comparado a resultados experimentais.

A aproximação de LDA é um bom começo para se analisar a resposta óptica do VO_2 . A principal discrepância é a subestimação do valor do *band gap* na fase isolante, o qual se deve a efeitos de correlação eletrônica que vão além da aproximação de LDA. Apesar disso, pode-se claramente identificar as transições que compõem o espectro óptico em ambas as fases. Os resultados apresentam um ótimo acordo com os espectros experimentais de $\epsilon_2(\omega)$, EELS, e refletividade, em uma grande faixa de frequências (0.5 a 12 eV). Para a fase metálica, o espectro óptico é caracterizado por transições intra-banda, a baixas frequências (Drude), que desaparecem durante a transição. Já na fase isolante, ele é caracterizado pela transição $d_{||}-d_{||}^*$. Além disso, em ambas as fases, o espectro entre 0.5 e 5.0 eV é dominado por transições inter-bandas do tipo d-d, e entre 5.0 e 10 eV por transições do tipo p-d. O bom acordo dos espectros experimentais e teóricos leva à conclusão de que os efeitos de correlação eletrônica não devem ser dominantes na resposta óptica do VO_2 .

4.3 - MODELO DE CLUSTER

4.3.1 – Estados Fundamental, de Remoção, de Nível Interno e de Adição

TABELA 4.1 - Composição do estado fundamental para VO₂ metálico e isolante.

Estado Fundamental (GS)			
VO ₂ Metálico		VO ₂ Isolante	
Configuração	Porcentagem	Configuração	Porcentagem
3d ¹	35%	3d ¹	26%
3d ² <u>C</u>	4.1%	3d ² <u>D</u>	1.0%
3d ² <u>L</u>	46%	3d ² <u>L</u>	43%

A Tabela 4.1 mostra as principais configurações que compõem o estado fundamental (GS) nas fases metálica e isolante. Em ambas as fases, o estado fundamental é dominado pela configuração blindada pelo elétron da banda de O 2p (3d²L), indicando que o composto está no regime de transferência de carga altamente hibridizado ($\Delta < U$ e T_σ grande). Essa alta mistura covalente entre V 3d e O 2p faz com que a banda de V 3d seja populada com aproximadamente **1.6 elétrons** em ambas as fases, ao invés da valência nominal de 3d¹. Além disso, devido ao baixo valor de T* e T', em comparação com T_σ, nota-se que as configurações com blindagem não-local (3d²C e 3d²D) possuem baixa contribuição para o estado fundamental.

A Figura 4.11 apresenta o espectro do estado de remoção (RS) calculado para as fases metálica e isolante. O espectro total é decomposto nas principais contribuições. As barras representam os estados finais discretos que formam a banda de valência do sistema.

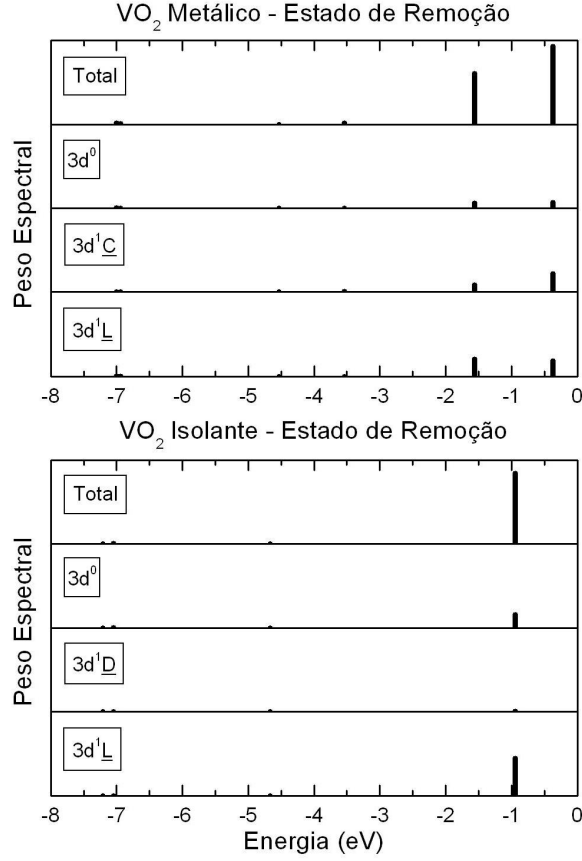


FIGURA 4.11: Estado de remoção de VO_2 metálico e isolante decomposto nas principais configurações dos estados finais.

Para a fase metálica, a posição inicial do estado $3d^0$ é dada aproximadamente por U , enquanto que os valores de Δ e Δ^* estão relacionados com as posições de $3d^1\text{L}$ e $3d^1\text{C}$, respectivamente (vide Figura 3.2). Os efeitos de hibridização, através de T_σ/T_π e T^* misturam os estados e dão suas posições finais. Finalmente, o valor de T_σ (T^*) está relacionado com a intensidade relativa da configuração $3d^1\text{L}$ ($3d^1\text{C}$). Logo, o pico coerente, em -0.4 eV, é formado principalmente pela configuração $3d^1\text{C}$ (23%), enquanto que a parte incoerente, em -1.6 eV, é majoritariamente formada pela configuração $3d^1\text{L}$ (35%). Ambos os picos coerente e incoerente são chamados de estados “**bem-blindados**” (*well-screened states*). A carga de blindagem da estrutura coerente vem da banda coerente não-local no nível de Fermi ($3d^1\text{C}$), enquanto que a carga de blindagem para o estado incoerente é devido a elétrons da banda local de O $2p$ ($3d^1\text{L}$). O estado “**fracamente-blindado**” (*poorly-screened state*) aparece apenas em -7.0 eV e é formado principalmente pelo estado $3d^0$ (30%). Os estados bem-blindados aparecem próximo ao nível de Fermi, pois Δ e Δ^* possuem valores relativamente pequenos, enquanto que o estado fracamente-blindado aparece a mais altas

energias de ligação devido ao valor relativamente alto de U . Isso indica, mais uma vez o regime de transferência de carga altamente hibridizado (J. Zaanen *et al.*, 1985).

Na fase isolante, as posições iniciais das configurações são semelhantes. Porém, o estado de blindagem coerente ($3d^1\bar{C}$) é substituído pelo estado de blindagem de Hubbard ($3d^1\bar{D}$), no qual a energia de transferência de carga $\Delta' = U$ é relativamente grande. Dessa forma, o estado com blindagem não-local move-se para regiões de mais alta energia de ligação (-4.7 eV), sendo formado principalmente pela configuração $3d^1\bar{D}$ (37%). O outro estado bem-blindado aparece em -0.9 eV, com contribuição majoritária de $3d^1\bar{L}$ (29%), e o estado fracamente-blindado está em -7.1 eV, sendo formado principalmente pela configuração $3d^0$ (45%).

As diferenças entre o estado de remoção das fases metálica e isolante podem ser atribuídas aos diferentes canais não-locais de blindagem. Na fase metálica, a blindagem não-local coerente custa um valor de energia relativamente pequeno Δ^* e, conseqüentemente, forma o primeiro estado de remoção ($3d^1\bar{C}$) nessa fase, sendo responsável pelo caráter metálico. Na fase isolante, a flutuação de Hubbard ($3d^1\bar{D}$) custa um valor relativamente alto de U . Isso é responsável pela transferência de peso espectral e conseqüente desaparecimento do pico coerente nessa fase, além da abertura de um *band gap*. Finalmente, a blindagem usual de elétrons de O $2p$ ($3d^1\bar{L}$) responsável pelo pico incoerente, é um estado “espectador” e forma o primeiro estado de remoção na fase isolante.

A Figura 4.12 apresenta o espectro do estado de nível interno (CS) calculado para as fases metálica e isolante. O espectro total é decomposto nas principais contribuições. As barras representam os estados finais discretos que formam o nível interno de V $1s$ do composto.

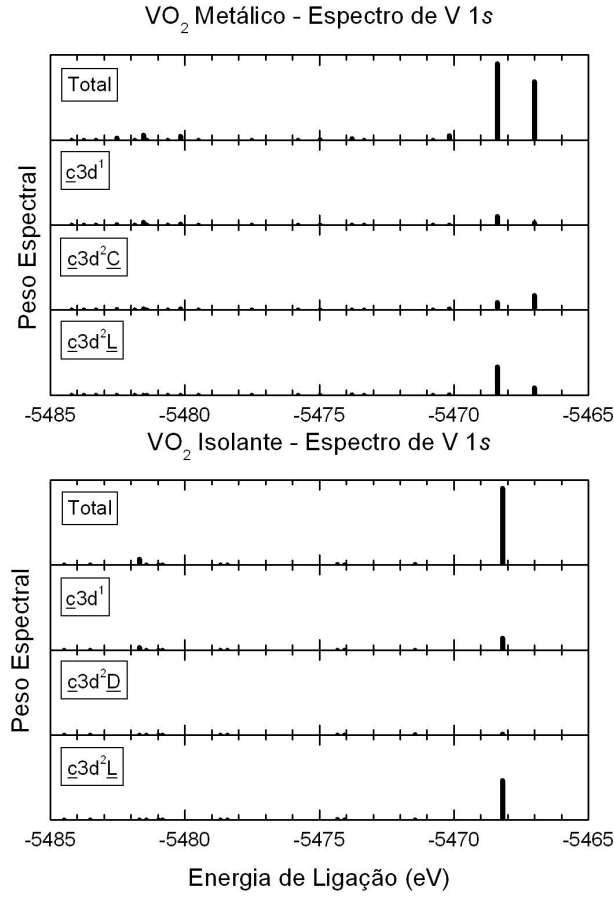


FIGURA 4.12: Estado de nível interno de VO_2 metálico e isolante decomposto nas principais configurações dos estados finais.

Na fase metálica, as posições iniciais dos estados $\underline{c}3d^2\underline{L}$ e $\underline{c}3d^2\underline{C}$ são estabelecidas pelos valores de Δ -Q e Δ^* -Q respectivamente, enquanto que o estado $\underline{c}3d^1$ determina o nível de referência. Já na fase isolante, o estado $\underline{c}3d^2\underline{C}$ é substituído por $\underline{c}3d^2\underline{D}$, cuja posição inicial é determinada pelo valor de Δ' -Q (vide Figura 3.2).

Dessa forma, a estrutura principal do espectro metálico, em -5468.4 eV, é formada pela configuração $\underline{c}3d^2\underline{L}$ (37%), enquanto que o satélite a mais altas energias, em -5481.5 eV, possui contribuição principal da configuração $\underline{c}3d^1$ (45%). Finalmente, a estrutura de mais baixa energia, em -5467.0 eV, é composta pela configuração não-local $\underline{c}3d^2\underline{C}$ (25%).

Na fase isolante, o pico principal do espectro, em -5468.2 eV, mantém-se formado principalmente pela configuração $\underline{c}3d^2\underline{L}$ (54%), enquanto que o satélite a mais altas energias, em -5481.7 eV, possui novamente a contribuição principal da configuração $\underline{c}3d^1$ (44%). Essas estruturas permanecem quase imóveis, enquanto que o estado da mais baixa energia na fase

metálica dá lugar a um pequeno estado formado pela configuração $\underline{c}3d^2\underline{D}$, que aparece agora em aproximadamente -5471.4 eV.

O espectro calculado de nível interno mostra o mesmo comportamento qualitativo apresentado pelo estado de remoção. As estruturas de mais baixa energia são estados bem-blindados ($\underline{c}3d^2\underline{C}$ e $\underline{c}3d^2\underline{L}$ na fase metálica e $\underline{c}3d^2\underline{L}$ na fase isolante), enquanto que o satélite de alta energia é um estado fracamente-blindado ($\underline{c}3d^1$). Além disso, a estrutura de mais baixa energia na fase metálica está relacionada a um estado com blindagem não local coerente ($\underline{c}3d^2\underline{C}$), que por sua vez dá lugar à blindagem de Hubbard ($\underline{c}3d^2\underline{D}$) na fase isolante, fazendo com que este estado seja movido para energias maiores e perca peso espectral.

A Figura 4.13 mostra o espectro calculado para as fases metálica e isolante entre -9.0 e 6.0 eV. Ele consiste da combinação dos espectros de remoção, de adição, e da contribuição de O $2p$ para a banda de valência, que foi calculada usando a aproximação de partícula independente (*independent particle approximation*) (J. van Elp *et al.*, 1992). Dentro dessa contribuição, está assinalado o estado no qual tem origem a transição óptica do tipo p-d (vide seção 4.2). As transições discretas foram convolucionadas por uma função gaussiana para simular a dispersão das bandas. As legendas estão relacionadas com a configuração de maior contribuição para cada estado (t , e , d significam caráter t_{2g} , e_g , e $d_{||}$, respectivamente). O estado de remoção descrito anteriormente é formado, na fase metálica, pelos estados bem-blindados $3d^1\underline{C}$ e $3d^1\underline{L}$, próximos ao nível de Fermi, e pelo estado fracamente-blindado $3d^0$, no fundo da banda de O $2p$. Para a fase isolante, o estado não-localmente blindado $3d^1\underline{D}$ aparece a altas energias, abrindo um *band gap* de aproximadamente 0.9 eV.

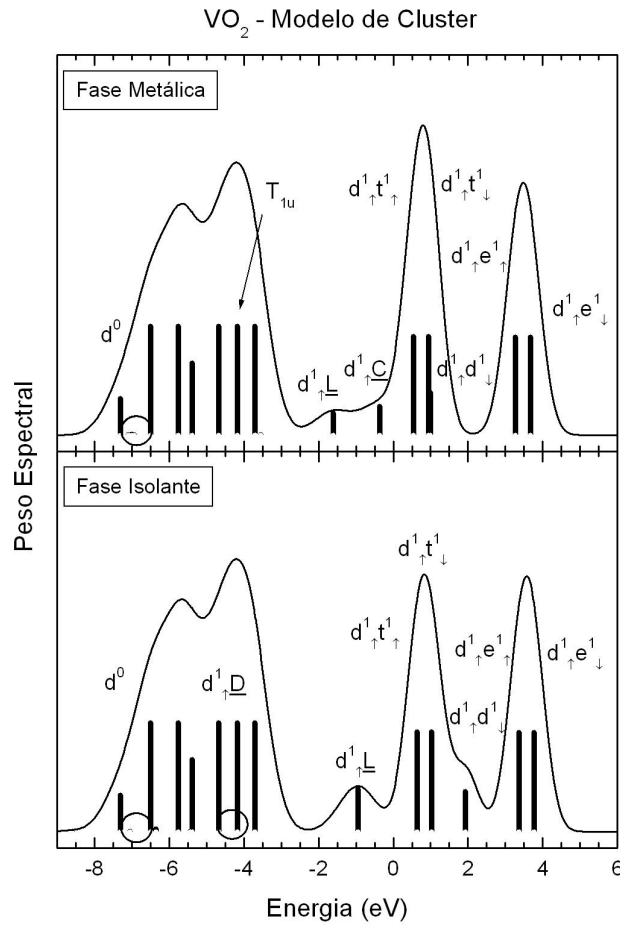


FIGURA 4.13: Espectro de remoção e adição calculados para as fases metálica e isolante.

O estado de adição (AS) é o estado mais puro. Todo o espectro de 0.0 a 6.0 eV é formado por estados com contribuição majoritária da configuração $3d^2$. Na fase metálica, os estados em 0.6 e 1.0 eV estão relacionados à adição de um elétron t_{2g} de *spin* majoritário e minoritário, respectivamente. A contribuição menor que aparece em 1.0 eV está relacionada à adição de um elétron t_{2g} minoritário, mas com caráter $d_{||}$. Isso ocorre, porque nessa fase não ocorre diferenciação entre os elementos de matriz dos orbitais t_{2g} e dos orbitais de caráter $d_{||}$. Finalmente, os picos em 3.3 e 3.7 eV correspondem à adição de um elétron e_g de *spin* majoritário e minoritário, respectivamente.

Para a fase isolante, a maioria dos estados permanecem inalterados. A maior diferença ocorre no estado de adição $d_{||}$, o qual é movido para altas energias (em aproximadamente 2.0 eV). Isso ocorre porque os estados de adição $3d^2$ com simetria t_{2g} e e_g possuem um parceiro $3d^3 \underline{D}$, em que um elétron $d_{||}$ foi adicionado pelo canal não-local de Hubbard através do dímero. A hibridização entre estas configurações, através de T' , faz com que as do tipo $3d^2$ se desloquem para menores energias. A exceção ocorre com a configuração $d^1 \uparrow d^1 \downarrow$, que já é

totalmente ocupada. Nesse caso, não há uma configuração $3d^3\bar{D}$ com quem $d^1_{\uparrow}d^1_{\downarrow}$ hibridize através de T' . O resultado líquido desse efeito é um movimento rígido do estado de adição d_{\parallel} para maiores energias, que só é obtido graças ao alto valor de T' , mostrando o alto grau de interação dentro do dímero V-V na fase isolante (R.J.O. Mossaneck e M. Abbate, 2006a).

4.3.2 – Comparação do Modelo de Cluster

A Figura 4.14 mostra a comparação entre os cálculos de estrutura de bandas e de modelo de cluster nas fases metálica e isolante na região da banda de V $3d$. Os estados discretos foram novamente convolucionados utilizando-se uma função gaussiana para simular a dispersão das bandas. Na fase metálica, o modelo de cluster apresenta os estados de adição t_{2g} e e_g coincidentes com as respectivas bandas t_{2g} e e_g desocupadas resultantes do cálculo de estrutura de bandas. No entanto, na parte ocupada da estrutura eletrônica, o modelo de cluster vai além do cálculo de estrutura de bandas, já que consegue reproduzir as partes coerente e incoerente presentes na banda da valência de V $3d$.

Na fase isolante, o modelo de cluster tem um resultado ainda melhor. A principal mudança durante a transição ocorre na band d_{\parallel} . No cálculo de estrutura de bandas, os dois picos correspondentes às partes ocupada e desocupada da banda d_{\parallel} (-0.1 e 2.0 eV) apresentam um desdobramento de aproximadamente 2.0 eV. Já no modelo de cluster, pode-se destacar que enquanto o estado de adição de um elétron d_{\parallel} (1.9 eV) aparece coincidindo com o pico correspondente ao da banda d_{\parallel}^* , o primeiro estado de remoção aparece a mais baixas energias (-0.9 eV), apresentando um desdobramento total de 2.8 eV. Além disso, o modelo de cluster apresenta um *band gap* de 0.9 eV, o que é muito próximo do resultado experimental de 0.7 eV (V.M. Bermudez *et al.*, 1992).

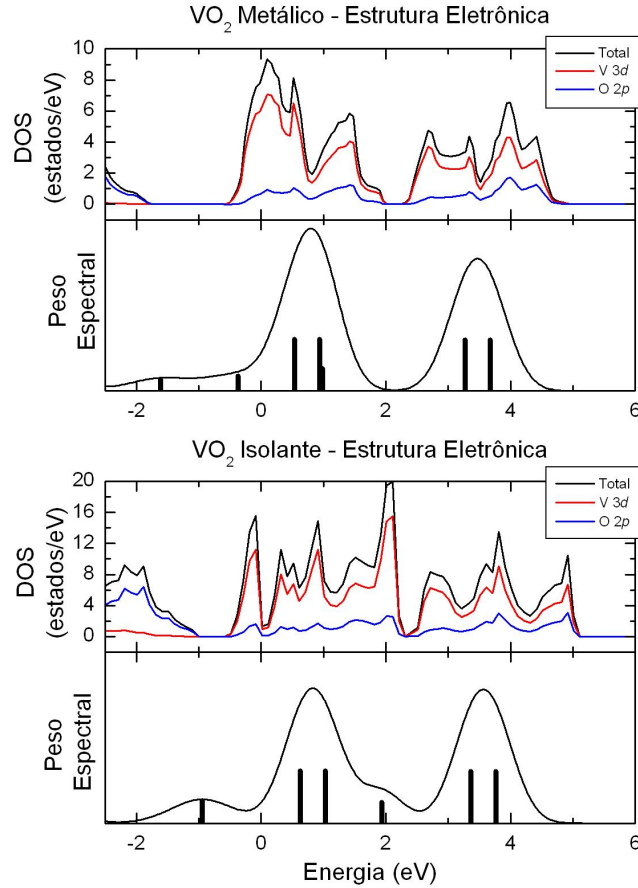


FIGURA 4.14: Cálculo de modelo de cluster para as fases metálica e isolante comparado com cálculo de estrutura de bandas.

A Figura 4.15 mostra o estado de remoção calculado, comparado a um espectro experimental de fotoemissão (S. Shin *et al.*, 1990). Os estados discretos resultantes do cálculo foram convolucionados com uma função gaussiana para simular a resolução experimental. Nas fases metálica e isolante, o espectro é basicamente formado de duas estruturas: a banda de O $2p$, de -8.0 a -2.0 eV, e a banda de V $3d$, de -2.0 a 0.0 eV. Durante a transição de fase a banda de O $2p$ não muda. Na banda de V $3d$, os picos coerente e incoerente estão presentes na fase metálica, enquanto que na fase isolante a parte coerente perde peso espectral e desaparece. Os resultados de modelo de cluster apresentam um excelente acordo com o espectro experimental, reproduzindo as posições em energia e a intensidade relativa de todas as estruturas em ambas as fases.

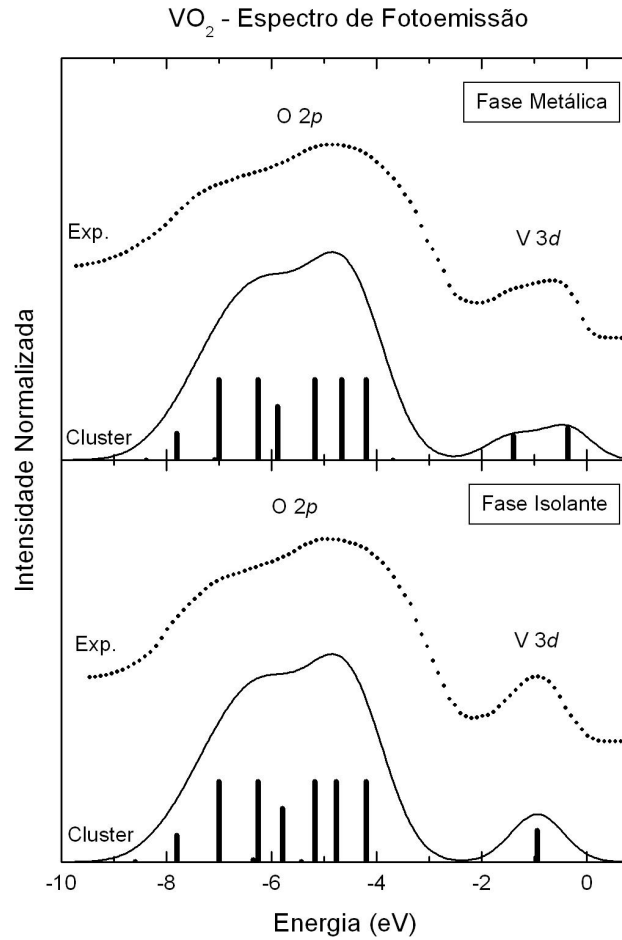


FIGURA 4.15: Cálculo de modelo de cluster comparado com espectro de fotoemissão e cálculo de estrutura de bandas.

O pico incoerente corresponde a um estado bem-blindado $3d^1\bar{L}$ com contribuição de estados de O $2p$. Logo, não pode ser atribuído apenas como a remanescência da *lower Hubbard band* (LHB), tal qual é usualmente descrito pela teoria de DMFT (S. Biermann *et al.*, 2005; A. Liebsch *et al.*, 2005; M.S. Laad *et al.*, 2006). Além disso, o estado fracamente-blindado $3d^0$, obtido no modelo de cluster, encontra-se no fundo da banda de O $2p$, a qual apresenta grande mistura com estados de V $3d$, segundo os cálculos de estrutura de bandas. Nessa região, aparece uma ressonância na constante de estado inicial (CIS – *constant initial state*) em experimentos de fotoemissão ressonante (J.-H. Park, 1993), o que concorda com os resultados calculados.

Mesmo assim, o fato de o estado fracamente-blindado $3d^0$ estar escondido por uma contribuição muito mais intensa de estados de $O\ 2p$ faz com que sua presença não seja notada diretamente. Assim, a Figura 4.16 apresenta o espectro calculado de nível interno comparado a um espectro experimental de fotoemissão de nível de $V\ 1s$ (R. Eguchi *et al.*, 2006). Os estados discretos foram convolucionados com uma função gaussiana para simular a resolução experimental. Nesse espectro pode-se ver claramente a contribuição do estado fracamente-blindado $\underline{c}3d^1$ como sendo o satélite de transferência de carga a mais altas energias, em ambas as fases. Isso representa um maior suporte à validade do presente modelo de cluster.

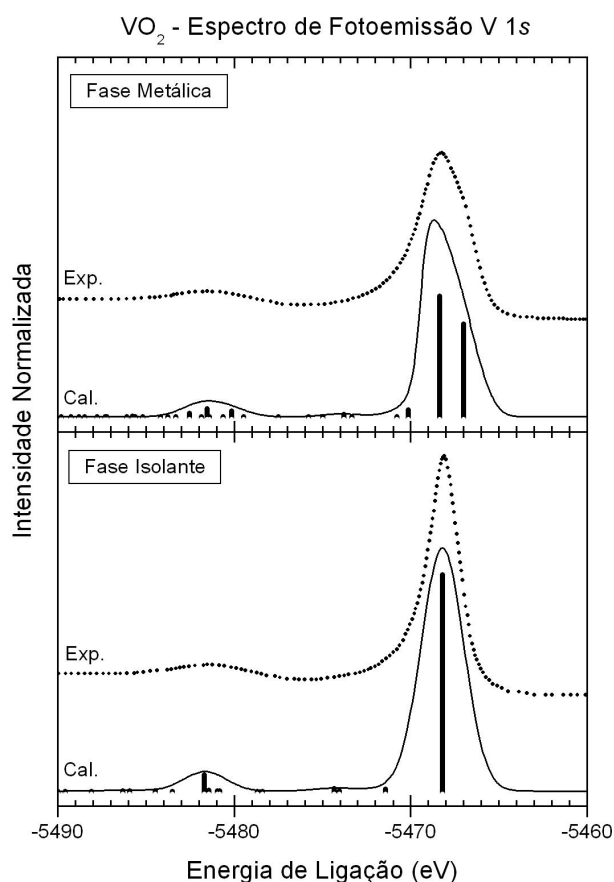


FIGURA 4.16: Espectro de nível interno comparado a espectro experimental de $V\ 1s$.

Além disso, o espectro da fase metálica é composto por um pico principal a mais baixas energias, cuja composição é predominantemente do estado com blindagem local $\underline{c}3d^2\underline{L}$, e um satélite a mais altas energias, formado pela configuração fracamente-blindada $\underline{c}3d^1$. Na fase isolante, o ombro na estrutura principal desaparece, enquanto que a estrutura principal permanece quase inalterada. O modelo de cluster está em excelente acordo com o espectro

experimental, sendo capaz de reproduzir as posições em energia e as intensidades relativas das estruturas presentes no espectro, além das mudanças que ocorrem durante a TMI.

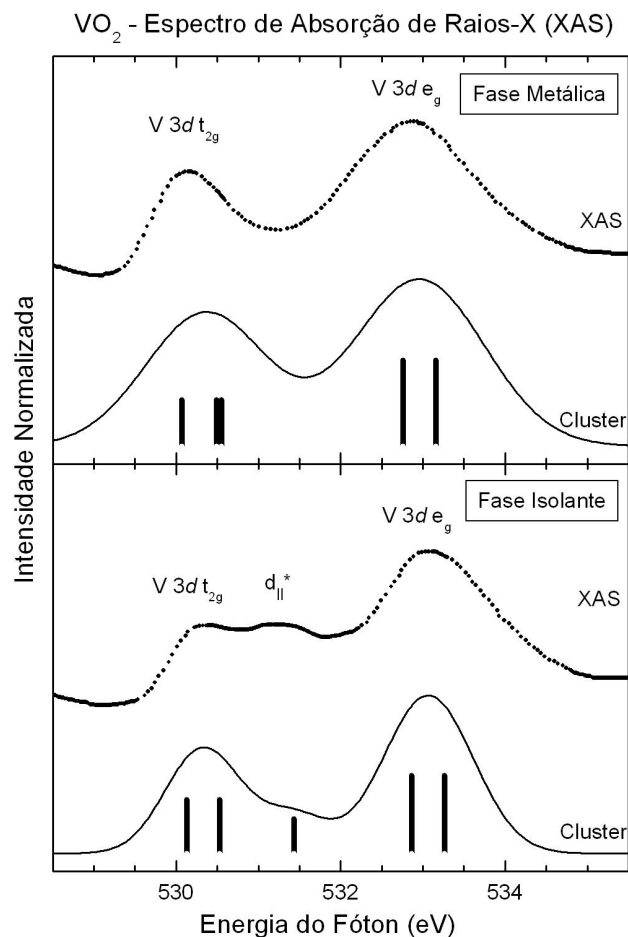


FIGURA 4.17: Cálculo de modelo de cluster comparado com espectro de absorção de raios X do nível O 1s e cálculo de estrutura de bandas.

A Figura 4.17 mostra o espectro experimental de absorção de raios X de nível O 1s (M. Abbate *et al.*, 1991) comparados aos cálculos de modelo de cluster. A absorção de raios X nessa borda corresponde à transferência de elétrons de O 1s para estados desocupados de O 2p. Logo, o espectro reflete os estados desocupados de O 2p que estão covalentemente misturados com estados de V 3d (vide Apêndice). Na fase metálica, o espectro é composto das bandas t_{2g} , em 530 eV, e e_g , em 533 eV. Na fase isolante, surge um pico acima da banda t_{2g} , o qual é atribuído à banda desocupada $d_{||}^*$, em 531.5 eV, enquanto que a banda e_g é levemente movida a mais altas energias. Além disso, nota-se uma inversão na intensidade relativa entre os picos t_{2g} e e_g , em relação ao espectro de adição (vide Figura 4.14). Isso se deve ao fato de os estados e_g serem mais fortemente hibridizados com estados O 2p. Os

cálculos foram convolucionados por uma função gaussiana para simular a resolução experimental. Os estados de adição de elétrons t_{2g} e e_g do cálculo de modelo de cluster estão em acordo com as respectivas bandas do espectro experimental. O estado de adição $d_{||}$ aparece junto com o resto da banda t_{2g} na fase metálica, enquanto que a hibridização intra-dímero T' maior na fase isolante, faz com que este estado mova-se para 531.5 eV. Essa evolução do peso espectral é similar à observada em cálculos de fotoemissão inversa (A. Tanaka, 2004). Finalmente, a banda $d_{||}^*$ do espectro experimental possui intensidade maior que a calculada pelo modelo de cluster. Isso ocorre, pois o experimento foi obtido com a polarização do vetor campo elétrico preferencial ao orbital $d_{||}$ (paralela ao eixo c do cristal).

O modelo de cluster reproduziu com sucesso a estrutura eletrônica do composto VO_2 e as mudanças que ocorrem através da transição de fase metal-isolante. Com um mesmo conjunto de parâmetros, reproduziu-se os espectros de nível interno, de banda de valência, de adição, e de absorção. Os resultados estão em excelente acordo com os espectros experimentais apresentados, reproduzindo as posições em energia e a intensidade relativa das principais estruturas. As mudanças na estrutura eletrônica através da TMI são relacionadas com os diferentes canais de blindagem não-locais presentes nas distintas fases. Na fase metálica, o canal de blindagem coerente custa um valor de energia Δ^* relativamente baixo. Isso faz com que as estruturas de mais baixa energia nos espectros da banda de valência e de nível interno, sejam atribuídas a estados bem-blindados, com carga de blindagem vinda do estado coerente ao nível de Fermi, o que está relacionado com o caráter metálico do sistema. Na fase isolante, o canal de blindagem de Hubbard custa um valor relativamente alto $\Delta' = U$, já que tem origem entre um estado localizado dentro do dímero V-V. Dessa forma, aquelas estruturas de mais baixa energia são puxadas para regiões de mais alta energia, abrindo um *gap* no caso da banda de valência. Além disso, a alta interação intra-dímero na fase isolante, caracterizada pelo valor de T' , é capaz de reproduzir o desdobramento da parte desocupada da banda $d_{||}$. Finalmente, o composto VO_2 está num regime de transferência de carga altamente hibridizado, com estados bem-blindados mais próximos ao nível de Fermi (R.J.O. Mossaneck e M. Abbate, 2006a).

5 – CONCLUSÕES

Foram estudadas as mudanças na estrutura eletrônica do composto VO₂ através da transição de fase metal-isolante. Para isso foram utilizados cálculos teóricos de estrutura de bandas, que privilegiam o caráter deslocalizado de um sistema, assim como cálculos de modelo de cluster, que incluem efeitos de muitos corpos. Dessa forma, utilizam-se dois métodos complementares. A estrutura eletrônica e a resposta óptica foram obtidas nas fases metálica e isolante e comparadas com espectros experimentais prévios. Os resultados reproduzem com um acordo global relativamente bom as principais mudanças que ocorrem durante a transição de fase.

Os cálculos de estrutura de banda foram realizados dentro da aproximação de Densidade Local (LDA). Para a estrutura tetragonal, a densidade de estados apresenta uma solução metálica. Nessa fase, a banda $d_{||}$ apresenta uma dispersão relativamente grande, estando predominantemente ao nível de Fermi. Na estrutura monoclinica, a densidade de estados apresenta uma solução semi-metálica, com um *pseudo-gap* ao nível de Fermi. Essa discrepância se deve à aproximação de LDA, que tende a subestimar os valores de *band gap*. Nessa fase, a banda $d_{||}$ é responsável pelos dois picos, separados por 2.0 eV, que aparecem na banda de V 3d. Dessa forma, a aproximação de LDA conseguiu reproduzir aproximadamente 77% do desdobramento da banda $d_{||}$ através da transição de fase. Assim, pode-se concluir que os efeitos de correlação eletrônica, apesar de presentes nesse sistema, não têm um papel tão importante quanto os efeitos elétron-rede.

A partir da estrutura eletrônica calculada na aproximação de LDA, obteve-se a resposta óptica do VO₂. Foram calculadas as partes real e imaginária da função dielétrica, assim como os espectros de EELS, e de refletividade, os quais foram comparados a resultados experimentais. Os resultados apresentam um acordo relativamente bom, e reproduzem as posições em energia das estruturas, além de suas intensidades relativas. A grande diferença entre os resultados teóricos e experimentais é um desvio de 0.6 eV das estruturas na fase isolante, devido à subestimação do valor do *band gap*. Além disso, os cálculos reproduzem a dependência com a polarização do espectro óptico, a qual se apresenta mais evidente na fase isolante. As estruturas que compõem o espectro óptico foram atribuídas a transições do tipo d-d entre 0.5 e 5.0 eV, enquanto as do tipo p-d aparecem entre 5.0 e 12 eV. Dessa forma, novamente conclui-se que os efeitos de correlação eletrônica não aparentam ter um caráter predominante neste caso.

Os cálculos de modelo de cluster para a fase metálica incluíram um canal não-local de blindagem coerente (*non-local coherent screening channel*). Essa flutuação de carga tem origem num estado coerente ao nível de Fermi, custando um valor relativamente baixo de energia Δ^* , e sendo responsável pelo caráter metálico. Assim, os resultados indicaram que as estruturas coerente e incoerente no espectro de fotoemissão (PES) são estados bem-blindados. Nessa fase, o canal não-local é responsável pela estrutura coerente ($3d^1\bar{C}$). O pico incoerente é devido à blindagem local de elétrons de O $2p$ ($3d^1\bar{L}$), enquanto que o estado fracamente-blindado ($3d^0$) aparece a mais altas energias. Além disso, o espectro de nível interno apresenta uma distribuição espectral similar ao da banda de valência.

Na fase isolante, foi incluído um canal não-local típico de blindagem de Hubbard. Essa flutuação de carga tem origem no íon de V^{4+} vizinho dentro do dímero, e custa um valor de energia relativamente alto U . Assim, o estado com blindagem não-local agora aparece a mais altas energias, deixando apenas o pico incoerente na banda de valência de $V 3d$, e abrindo um *band gap*. Novamente, o espectro de nível interno apresenta uma distribuição espectral similar ao da banda de valência. Além disso, o aumento da interação entre os pares V-V nessa fase, devido à distorção cristalográfica, é ditada pelo valor da hibridização T' . Assim, foi possível reproduzir também o desdobramento da banda $d_{||}^*$.

Os resultados do modelo de cluster indicam que o composto VO_2 está em um regime de transferência de carga altamente hibridizado. Além disso todos os diferentes espectros foram calculados com um mesmo conjunto de parâmetros. Os resultados do cálculo estão em excelente acordo com os espectros experimentais. A importância do presente modelo de cluster está no fato de os resultados explicarem, de uma forma geral, as estruturas coerente e incoerente, assim como o ombro no espectro de nível interno, na fase metálica; a formação do *band gap* e o desdobramento da banda $d_{||}$, na fase isolante. Então, as mudanças na estrutura eletrônica das fases metálica e isolante do VO_2 puderam ser atribuídas aos diferentes canais de blindagem não-locais presentes nas distintas fases.

REFERÊNCIAS

- A. Continenza, S. Massidda, e M. Posternak, *Phys. Rev. B* **60**, 15699 (1999).
- A.E. Bocquet, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Matoba, e S. Anzai, *Phys. Rev. B* **52**, 13838 (1995).
- A.E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, S.R. Barman, K. Maiti, D.D. Sarma, Y. Tokura, M. Onoda, *Phys. Rev. B* **53**, 1161 (1996).
- A. Fujimori e F. Minami, *Phys. Rev. B* **30**, 957 (1984).
- A. Fujimori, I. Hase, H. Namatame, Y. Fujishima, Y. Tokura, H. Eisaki, S. Uchida, K. Takegahara F.M.F. de Groot, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1796 (1992).
- A. Gavini, e C.C.Y. Kwan, *Phys. Rev. B* **5**, 3138 (1972).
- A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, e M.J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 1 (1996).
- A. Liebbsch, H. Ishida, e G. Bihlmayer, *Phys. Rev. B* **71**, 085109 (2005).
- A. Tanaka, *Physica B* **351**, 240 (2004).
- A. Zylbersztein e N.F. Mott, *Phys. Rev. B* **11**, 4383 (1975).
- D. Paquet e P.Leroux-Hugon, *Phys. Rev. B* **22**, 5284 (1980).
- E. Caruthers, L. Kleinman, e H.I. Zhang, *Phys. Rev. B* **7**, 3753 (1973).
- E. Caruthers e L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **7**, 3760 (1973).
- E.G. Maksimov, I.I. Mazin, S.N. Rashkeev, e Y.A. Uspenskii, *J. Phys. F: Met. Phys.* **18**, 833 (1988).
- E.G. Maksimov, S.N. Rashkeev, S.Y. Savrasov, e Y.A. Uspenskii, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1880 (1989).
- F. Morin, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 34 (1959).
- G.A. Sawatzky e D. Post, *Phys. Rev. B* **20**, 1546 (1979).
- G. van der Laan, C. Westra, C. Haas, e G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **23**, 4369 (1981).
- H. Abe, M. Terauchi, M. Tanaka, S. Shin, e Y. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 165 (1997).
- H.S. Choi, J.S. Ahn, J.H. Jung, T.W. Noh, e D.H. Kim, *Phys. Rev. B* **54**, 4621 (1996).
- H.W. Verleur, A.S. Barker, e C.N. Berglund, *Phys. Rev.* **172**, 788 (1968).

- J.B. Goodenough, J. Solid State Chem. **3**, 490 (1971).
- J.P. Pouget, H. Launois, T.M. Rice, P. Dernier, A. Gossard, G. Villeneuve, e P. Hagenmuller, Phys. Rev. B **10**, 1801 (1974).
- J.-H. Park, PhD Thesis, The University of Michigan (1993).
- J. van Elp, H. Eskes, P. Kuiper, e G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B **45**, 1612 (1992).
- J. Zaanen, G.A. Sawatzky, e J.W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
- K. Okada e A. Kotaki, Phys. Rev. B **52**, 4794 (1995).
- K. Okazaki, H. Wadati, A. Fujimori, M. Onoda, Y. Muraoka, e Z. Hiroi, Phys. Rev. B **69**, 165104 (2004).
- K. Okazaki, S. Sugai, Y. Muraoka, Z. Hiroi, Phys. Rev. B **73**, 165116 (2006).
- M.A. van Veenendaal e G.A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **70**, 2459 (1993).
- M. Abbate, F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle, Y.J. Ma, C.T. Chen, F. Sette, A. Fujimori, Y. Ueda, K. Kosuge, Phys. Rev. B **43**, 7263 (1991).
- M. Gupta, A.J. Freeman, e D.E. Ellis Phys. Rev. B **16**, 3338 (1977).
- M. Imada, A. Fujimori, e Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- M.J. Rozenberg, G. Kotliar, H. Kajueter, G.A. Thomas, D.H. Rapkine, J.M. Honig e P. Metcalf, Phys. Rev. Lett. **75**, 105 (1995).
- M.S. Laad, L. Craco, e E. Müller-Hartmann, Phys. Rev. B **73**, 195120 (2006).
- M. Taguchi, A. Chainani, N. Kamakura, K. Horiba, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, S. Shin, E. Ikenaga, T. Yokoya, K. Kobayashi, T. Mochiku, K. Hirata, K. Motoya, Phys. Rev. B **71**, 155102 (2005).
- M.W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, W. Reichelt, S.V. Streltsov, M.A. Korotin, V.I. Anisimov, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, C.T. Chen, D.I. Khomskii, e L.H. Tjeng, Phys. Rev. Lett. **95**, 196404 (2005).
- N. Kamakura, M. Taguchi, K. Yamamoto, K. Horiba, A. Chainani, Y. Takata, E. Ikenaga, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Awaji, A. Takeuchi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, Y. Ueda, K. Kobayashi, e S. Shin, J. Electron Spectros. **144**, 841 (2005).
- P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- P.A. Cox, **Transition Metal Oxides: an introduction to their electronic structure and properties**, Oxford University Press, New York (1992).

R. Eguchi, M. Taguchi, M. Matsunami, K. Horiba, K. Yamamoto, Y. Ishida, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, Y. Senba, H. Ohashi, Y. Muraoka, Z. Hiroi, e S. Shin, cond-mat/ 0607712 (2006).

R.J.O. Mossaneck e M. Abbate, Solid State Commun. **135**, 189 (2005).

R.J.O. Mossaneck e M. Abbate, Phys. Rev. B **74**, 125112 (2006).

R.J.O. Mossaneck, M. Abbate, e A. Fujimori, Phys. Rev. B **74**, 155127 (2006).

R.M. Wentzcovitch, W.W. Schulz, e P.B. Allen, Phys. Rev. Lett. **72**, 3389 (1994).

R. Zimmermann, R. Claessen, F. Reinert, P. Steiner e S. Hüfner, J. Phys.: Condens. Matter **10** 5697 (1998).

S. Biermann, A. Poteryaev, A.I. Lichtenstein, e A. Georges, Phys. Rev. Lett. **94**, 026404 (2005).

S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nussair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).

S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge, e S. Kachiet, Phys. Rev. B **41**, 4993 (1990).

S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B **54**, 16470 (1996).

T.M. Rice, H. Launois, e J.P. Pouget, Phys. Rev. Lett. **73**, 3042 (1994).

T. Uozumi, K. Okada, e A. Kotani, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 2595 (1993).

V.M. Bermudez, R.T. Williams, J.P. Long, R.K. Reed, e P.H. Klein, Phys. Rev. B **45**, 9266 (1992).

W. Kohn e L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

APÊNDICE A – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

A combinação de cálculos teóricos com espectros experimentais melhora a análise da estrutura eletrônica e fornece uma descrição mais completa do sistema. A estrutura eletrônica calculada nesse trabalho foi comparada com resultados prévios de **espectroscopia**, em que se destacam a de fotoemissão (PES), de fotoemissão inversa (IPES), de absorção de raios-X (XAS), e de perda de energia de elétron (EELS).

A técnica de **fotoemissão** é baseada no efeito fotoelétrico. A Figura A.1 apresenta esquematicamente as transições na PES. Um feixe de fótons é incidido sobre o material, o qual ejeta elétrons. Essa técnica consiste em medir a contagem do número de elétrons ejetados em função de sua energia cinética (KE). Conhecida a energia do feixe de fótons incidente ($h\nu$), pode-se saber o valor da energia de ligação (BE) através de:

$$BE = h\nu - KE - \phi \quad (\text{A.1})$$

em que ϕ representa a função trabalho do material.

A PES então resulta na contagem de elétrons em função de sua energia de ligação, sendo utilizada para mapear os estados desocupados de um composto. Ela pode ser comparada diretamente à **densidade total de estados ocupada** obtida em cálculos de estrutura de bandas, ou ao **estado de remoção** (RS) do modelo de cluster. Dependendo da energia do fóton que se utiliza pode-se distinguir a técnica como fotoemissão de raios-X (XPS) ou de ultra-violeta (UPS). Além disso, a variação da energia incidente faz com que seja possível mapear tanto estados da banda de valência, quanto de níveis internos. Finalmente, a técnica da fotoemissão pode apresentar usos mais específicos como a fotoemissão ressonante (RPES) e a fotoemissão com resolução angular (ARPES).

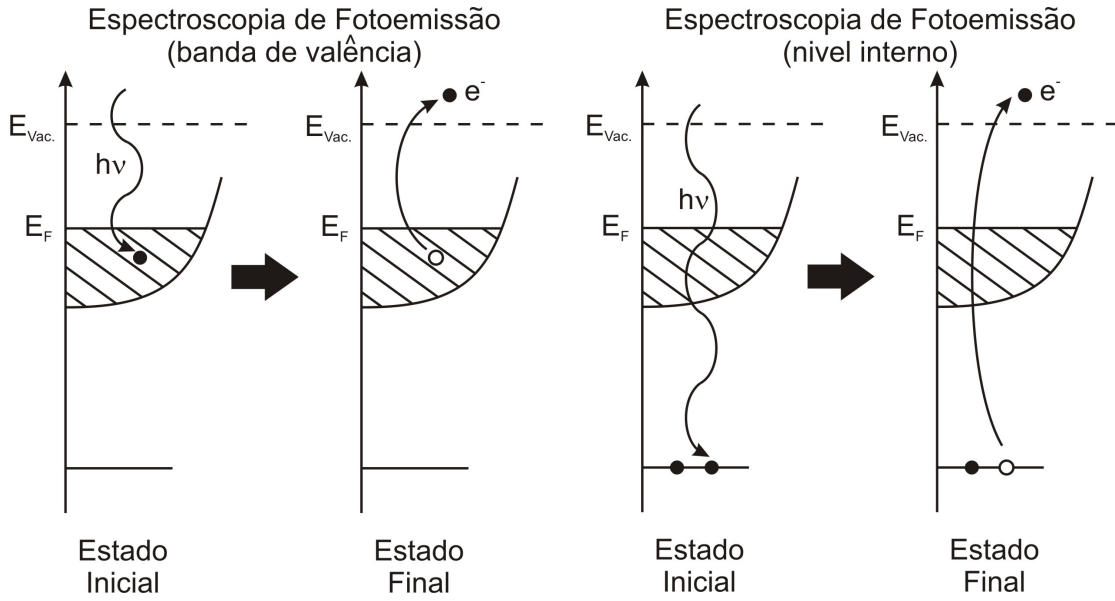


FIGURA A.1: Diagrama das transições na técnica de espectroscopia de fotoemissão para banda de valência e nível interno.

Na técnica de **fotoemissão inversa**, o material é bombardeado com elétrons de energia constante E_i , os quais são freados até ocupar um estado de energia E_f . Nesse processo, fótons de energia $h\nu$ são ejetados do sistema, como apresenta a Figura A.2. Assim, a técnica consiste em medir o número de fótons ejetados em função de sua energia. Conhecidos a energia inicial dos elétrons e a energia dos fótons, e através de:

$$E_f = E_i - h\nu \quad (A.2)$$

pode-se obter o valor de E_f . Dessa forma, a IPES resulta na contagem de fótons, proporcional à contagem de elétrons, em função de E_f . Assim, pode-se comparar o espectro de fotoemissão inversa diretamente com a **densidade total de estados desocupada** obtida no cálculo de estrutura de bandas, ou ao **estado de adição (AS)** do modelo de cluster.

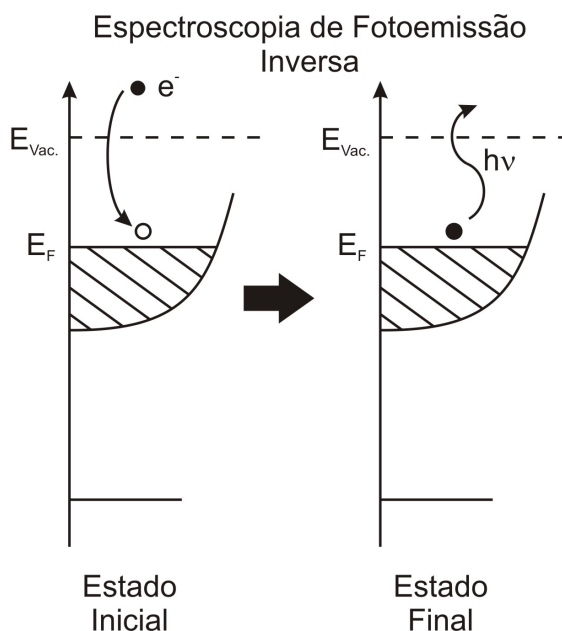


FIGURA A.2: Diagrama das transições na técnica de espectroscopia de fotoemissão inversa.

A técnica de **absorção de raios-X** consiste em incidir fótons de energia $h\nu$ conhecida e variável em uma amostra. A certas energias, a absorção aumenta drasticamente, dando origem a uma **borda de absorção**. Cada borda ocorre quando há energia suficiente para excitar um elétron de um nível interno até um estado desocupado, como esquematizado na Figura A.3. Após o átomo atingir esse estado excitado, ele decai produzindo um fóton (fluorescência) ou um elétron (Auger) que possuem energia próxima à do fóton incidente. Assim, a técnica de XAS consiste em medir a quantidade de fótons ou elétrons resultantes do decaimento, em função de sua energia (\sim energia do fóton incidente).

A transição na XAS possui uma regra de seleção de $\Delta J = \pm 1$ (ou $\Delta L = \pm 1$ quando o acoplamento spin-órbita não é importante). Como exemplo, a absorção na borda de O $1s$ leva a estados desocupados de O $2p$. Dessa forma, pode-se comparar com a **densidade de estados desocupada de O $2p$** obtida no cálculo de estrutura de bandas, ou com o **espectro de XAS** obtido do modelo de cluster.

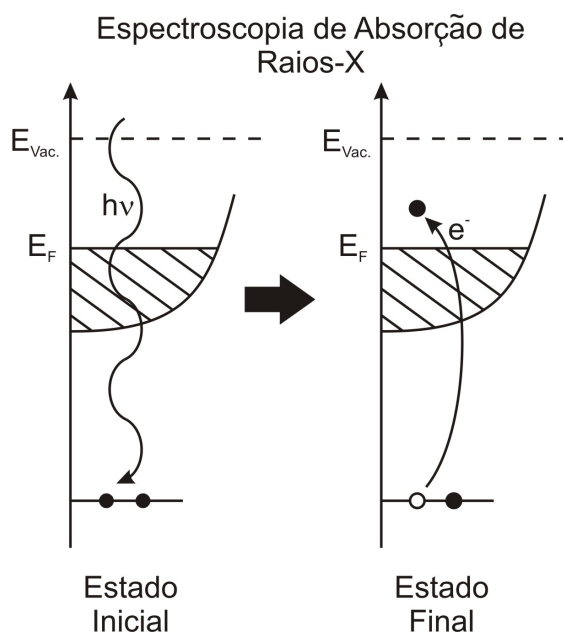


FIGURA A.3: Diagrama das transições na técnica de espectroscopia de absorção de raios-X.

A técnica de **perda de energia de elétron** (EELS) consiste em expor um certo material a um feixe de elétrons, cuja energia cinética é conhecida. Alguns desses elétrons podem perder parte de sua energia devido a espalhamentos inelásticos dentro do material. Estas interações podem resultar em excitações de fônons ou plasmons, transições inter-bandas de elétrons de valência, ou excitações de elétrons de níveis internos. Assim, esta técnica consiste em medir o número de elétrons que perdem energia em função de sua energia perdida. Dessa forma, em uma primeira aproximação o espectro de EELS está relacionado com a **função dielétrica** do material (vide Eq. 3.8).

APÊNDICE B – ARTIGOS PUBLICADOS E TRABALHOS APRESENTADOS

ARTIGOS PUBLICADOS

1. R.J.O. Mossaneck e M. Abbate; **Evolution of the $d_{||}$ band across the metal-insulator transition in VO_2** ; Solid State Communications, v. 135, n. 3, p. 189-192, 2005.
2. R.J.O. Mossaneck e M. Abbate; **Cluster model calculations with nonlocal screening channels of metallic and insulating VO_2** ; Physical Review B, Condensed Matter and Materials Physics, v. 74, p. 125112, 2006.
3. R.J.O. Mossaneck, M. Abbate, e A. Fujimori; **Cluster model calculations of the coherent spectral weight transfer in the bandwidth-controlled $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ series**; Physical Review B, Condensed Matter and Materials Physics, v. 74, p. 155127, 2006.

ARTIGOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO

1. R. J. O. Mossaneck e M. Abbate; **Importance of the V 3d – O 2p hybridization in the Mott-Hubbard material V_2O_3** ; Physical Review B, Condensed Matter and Materials Physics, 2007.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONFERÊNCIAS INTERNACIONAIS

1. R.J.O. Mossaneck e M. Abbate; **Non-local screening channels and the metal-insulator transition in VO_2** ; em: **X International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICESS10)**, 2006, Foz do Iguaçu.
2. R.J.O. Mossaneck, M. Abbate, e A. Fujimori; **Non-local coherent screening in the bandwidth-controlled $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ series**; em: **X International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICESS10)**, 2006, Foz do Iguaçu.
5. R.J.O. Mossaneck e M. Abbate; **Valence band and core level spectra of V_2O_3 : Cluster model calculations with nonlocal screening channels**; em: **At the Frontiers of Condensed Matter III**, 2006, Buenos Aires.